

ANÁLISIS INSTRUMENTAL PARA INGENIEROS QUÍMICOS

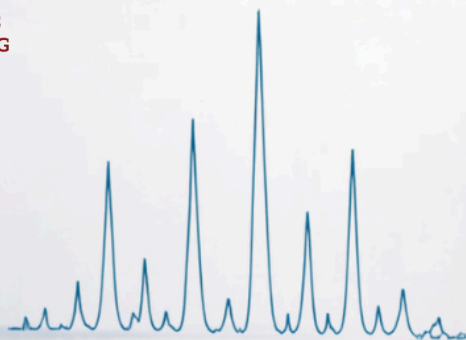
Armando Antonio Salinas Sánchez

Francisco Javier Roque Rodríguez



OMNISCENS
PUBLISHING

Año 2026



ANÁLISIS INSTRUMENTAL PARA INGENIEROS QUÍMICOS

Armando Antonio Salinas Sánchez^a
asalinass@unsa.edu.pe
<https://orcid.org/0000-0002-9840-0920>

Francisco Javier Roque Rodríguez^{*, a}
froque@unsa.edu.pe
<https://orcid.org/0000-0002-7579-834X>

*Autor de correspondencia: froque@unsa.edu.pe ^aUniversidad
Nacional de San Agustín de Arequipa

Perú

ANÁLISIS INSTRUMENTAL PARA INGENIEROS QUÍMICOS

© 2026 Autores. Reservados todos los derechos.

Autor: Armando Antonio Salinas Sánchez, Francisco Javier Roque Rodríguez

Edición: Omniscens

Diseño de cubierta: Omniscens

Diseño interior: Omniscens

Primera edición: 2026

ISBN: 978-970-96207-9-5

DOI: <https://doi.org/10.71112/hf3t3k94>

Sello editorial: Omniscens Publishing (97897096928)

Categoría: Educación Superior

Tipo de Contenido: Libros Universitarios

Lugar de publicación: Mérida, Yucatán, México

Esta obra fue dictaminada positivamente por revisión par doble ciego externo, a solicitud del Comité Editorial; está bajo una licencia internacional Creative Commons Atribución 4.0

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Omniscens Publishing

www.publishing.omniscens.com





PRÓLOGO

La finalidad de presentar este contenido académico teórico de Análisis Instrumental para Ingenieros Químicos I es suministrar a la academia los principios teóricos y los fundamentos de las separaciones, detecciones y mediciones cuantitativas de los componentes por analizar que están contenidos en una muestra en estudio.

El análisis químico, química analítica o análisis instrumental, desempeña un papel importante en todas las esferas de la actividad humana, en el campo de investigación y especialmente en la actividad industrial moderna. Se aplica y desempeña un papel importante en agricultura, oceanografía, control del medio ambiente en agua, suelos, aire, en procesos bioquímicos, en la industria minera-metalúrgica, alimentos, en medicina, etc.

Su contenido cubre aspectos de principios del análisis instrumental de los denominados métodos clásicos y tradicionales. Estudia las principales operaciones y etapas de un proceso analítico, los contenidos a la elemental y determinar la exactitud, precisión y tratamiento estadístico de los datos analíticos medidos. Incluye también un estudio de las soluciones acuosas y del equilibrio químico.

Las unidades siguientes tratan del estudio de la teoría y aplicaciones de los métodos gravimétricos de análisis, de los principios básicos en que se basan los métodos volumétricos de análisis, su clasificación, y aspectos relativos a las soluciones valoradas o estándares.

Las unidades posteriores contienen estudios relativos a las volumetrías por neutralización, precipitación y formación de



complejos; para finalmente estudiar los métodos por óxido reducción.

Esperando cumplir con los objetivos trazados de proporcionar a los lectores de un material teórico de estudio, producto de la experiencia y cátedra universitaria de más de veinte años esperamos sirva como fuente bibliográfica y de revisión de nivel superior universitario.



INTRODUCCIÓN

El análisis químico constituye una herramienta fundamental para comprender la composición de la materia y obtener información confiable acerca de las sustancias presentes en una muestra. Su importancia trasciende el ámbito estrictamente químico, debido a que sus principios y procedimientos intervienen en numerosas actividades científicas, tecnológicas e industriales, donde resulta necesario identificar componentes, determinar sus concentraciones y evaluar la calidad de materias primas, productos y procesos. En este contexto, la formación del ingeniero químico requiere una comprensión sólida de los fundamentos del análisis cualitativo y, particularmente, del análisis cuantitativo, como base para interpretar adecuadamente los fenómenos químicos y tomar decisiones sustentadas en resultados experimentales.

La obtención de un resultado analítico confiable no depende únicamente de efectuar una medición. Constituye un proceso sistemático que comienza con la definición del problema y la selección del método apropiado, y continúa con la obtención y preparación de una muestra representativa, su acondicionamiento, la separación de posibles interferencias, la medición del analito y, finalmente, el cálculo, evaluación e interpretación de los resultados. Cada una de estas etapas puede influir significativamente en la calidad de la información obtenida, razón por la cual el conocimiento de las operaciones analíticas y de las fuentes potenciales de error constituye un componente esencial de la formación profesional.

En este proceso adquieren especial relevancia conceptos como exactitud, precisión, sensibilidad, selectividad y confiabilidad, así como los procedimientos empleados para la validación de los



métodos analíticos. El tratamiento adecuado de los datos experimentales permite establecer la calidad de una medición y determinar hasta qué punto los resultados obtenidos representan de manera adecuada las características de la muestra estudiada. De esta manera, el análisis químico integra fundamentos teóricos, procedimientos experimentales, cálculos y criterios estadísticos dentro de una metodología orientada a generar información técnicamente válida.

Asimismo, la preparación y el manejo de soluciones constituyen elementos indispensables para el desarrollo del análisis cuantitativo. El conocimiento de las diferentes formas de expresar la concentración, las relaciones estequiométricas, el análisis dimensional y las relaciones volumétricas proporciona las herramientas necesarias para preparar reactivos, efectuar cálculos analíticos e interpretar cuantitativamente las reacciones químicas. Estos fundamentos se complementan con el estudio del equilibrio químico en soluciones acuosas, la ionización, las reacciones ácido-base, los procesos de oxidación-reducción, los equilibrios homogéneos y heterogéneos, el producto de solubilidad y la formación de especies complejas.

Sobre estas bases se desarrollan los métodos clásicos de análisis cuantitativo, entre los cuales la gravimetría y la volumetría mantienen una importancia significativa tanto desde el punto de vista académico como en numerosas aplicaciones de laboratorio. El análisis gravimétrico relaciona la cantidad del analito con una medición de masa obtenida mediante procedimientos controlados de separación, precipitación, tratamiento y pesada. Su estudio permite comprender principios fundamentales de estequiometría, equilibrio, solubilidad y formación de precipitados, además de fortalecer el



criterio experimental requerido para obtener resultados reproducibles.

El análisis volumétrico, por su parte, determina cuantitativamente un analito mediante su reacción con una solución de concentración conocida. Su fundamento se encuentra en las relaciones estequiométricas entre las especies participantes y en la identificación adecuada del punto final de una valoración. Su relativa rapidez, precisión, sencillez experimental y bajo costo explican su extensa utilización en laboratorios químicos y de control de calidad. Dentro de este campo se estudian las principales modalidades de valoración basadas en reacciones de neutralización ácido-base, precipitación, formación de complejos y oxidación-reducción.

Las volumetrías por neutralización permiten comprender las relaciones cuantitativas entre ácidos y bases, la preparación y estandarización de soluciones, el comportamiento de los indicadores y la interpretación de las curvas de titulación. Las valoraciones por precipitación incorporan los fundamentos de los métodos argentimétricos y sus principales variantes. Las titulaciones por formación de complejos introducen el empleo de agentes quelantes, particularmente el EDTA, y sus aplicaciones en la determinación de especies metálicas y parámetros como la dureza del agua. Finalmente, las valoraciones de oxidación-reducción integran conceptos relacionados con la transferencia de electrones y permiten abordar procedimientos como las determinaciones permanganométricas, yodométricas y yodimétricas.

El estudio articulado de estos contenidos permite comprender que el análisis químico no debe concebirse como una sucesión aislada de técnicas o cálculos, sino como un proceso integral en el cual la selección del método, las características de la muestra, las



condiciones de reacción, la calidad de los reactivos, la correcta ejecución experimental y el tratamiento de los resultados se encuentran estrechamente relacionados. Esta perspectiva resulta especialmente importante para el ingeniero químico, quien debe evaluar procesos y materiales considerando simultáneamente criterios científicos, técnicos y de calidad.

El presente texto desarrolla progresivamente estos fundamentos, partiendo de los conceptos generales del análisis químico y de las operaciones que conforman el proceso analítico, para posteriormente abordar las soluciones, la estequiometría y el equilibrio químico. Sobre esta base se presentan los principios y aplicaciones de los métodos gravimétricos y volumétricos, incorporando ejercicios y problemas destinados a fortalecer la comprensión y aplicación de los conceptos desarrollados. Esta organización busca favorecer una transición ordenada entre la fundamentación teórica, el razonamiento cuantitativo y su aplicación en situaciones propias del análisis químico.

De esta manera, **Análisis Instrumental I para Ingenieros Químicos** busca proporcionar una base conceptual y metodológica que permita al estudiante comprender, seleccionar y aplicar procedimientos analíticos con criterio científico. Más allá de la ejecución de una técnica determinada, se pretende fortalecer la capacidad para interpretar los fenómenos involucrados, reconocer las variables que condicionan una medición, evaluar críticamente los resultados obtenidos y comprender el papel que desempeña el análisis químico en la investigación, el control de calidad, los procesos industriales y la protección del ambiente.



Índice

CAPÍTULO 1	15
CONCEPTOS GENERALES DE ANÁLISIS QUÍMICO	
Definición y clasificación del análisis químico	15
Objetivos de la química analítica	18
Análisis cuantitativo, importancia, finalidad y aplicación	21
Métodos del análisis químico cuantitativo	27
CAPÍTULO 2	35
OPERACIONES Y ETAPAS DE UNA ANÁLISIS QUÍMICO CUANTITATIVO	
Proceso analítico	35
Operaciones previas del análisis cuantitativo	37
Reactivos químicos	37
Validación de métodos analíticos	68
Parámetros de validación	71
Rechazo de datos	85
CAPÍTULO 3	91
SOLUCIONES	
Definición, tipos de soluciones	93
Concentración de soluciones, preparación de soluciones	98
Tipos de soluciones: molares, molales, empíricas, normales	100
Análisis dimensional	111
Relaciones volumétricas	115
CAPÍTULO 4	121
EQUILIBRIO QUÍMICO	
Teoría de la ionización	122
Propiedades de las soluciones acuosas	124
Reacciones iónicas, tipos de reacciones químicas	127
reacciones por oxidoreducción, y ácidos bases	132
Equilibrio químico	152
Factores que influyen en el equilibrio, principio de Le Chatelier	166
Equilibrio químico en sistemas homogéneos	174
Equilibrio químico en sistema heterogéneo	196
Equilibrio en iones complejos	208
Constante del producto de solubilidad	217



CAPÍTULO 5	219
MÉTODOS GRAVIMÉTRICOS DE ANÁLISIS	
Principios generales	219
Condiciones para la precipitación analítica	235
Mecanismos de la formación de precipitados	237
Técnicas para efectuar una buena precipitación	243
Cálculos gravimétricos	252
CAPÍTULO 6	279
PRINCIPIOS DE ANÁLISIS VOLUMÉTRICO	
Principios generales	279
Fundamento de volumetría, ventajas y aplicaciones	280
Requisitos de una reacción volumétrica, clasificación de la volumetría	283
Soluciones valoradas, propiedades y preparación	290
Métodos para establecer las concentraciones de soluciones patrón	301
Formas de encontrar la verdadera concentración	307
Cálculos volumétricos	316
CAPÍTULO 7	323
VOLUMETRÍA POR NEUTRALIZACIÓN	
Principios generales	323
Acidimetría, reactivos ácidos y estandarización	326
Alcalimetría, reactivos alcalinos, y estandarización	338
Indicadores ácidos base	354
Curvas de titulación	368
CAPÍTULO 8	379
VOLUMETRÍA POR PRECIPITACIÓN	
Principios generales	381
Métodos argentimétricos, punto final	383
Métodos de Mohr, Volhard, y Fajans	394



CAPÍTULO 9	457
VOLUMETRÍA POR FORMACIÓN DE COMPLEJOS	
Principios generales, EDTA como reactivo	457
Titulaciones quelatométricas	460
Indicadores Para Las Titulaciones Con Edta	460
reacciones de EDTA con los iones metálicos	467
Aplicaciones, dureza del agua	471
CAPÍTULO 10	477
VOLUMETRÍA POR ÓXIDO REDUCCIÓN	
Indicadores en las valoraciones redox	479
Métodos permanganométricos, preparación y valoración de soluciones	481
Punto final en permanganometría	484
Métodos yodométricos y yodimétricos	497
Punto final y aplicaciones	503





CAPÍTULO I

Conceptos generales de análisis químico

DEFINICIÓN

La química es la ciencia que se ocupa de la materia por cuanto a la composición de las sustancias que la integran, de los cambios que éstas sufren y las leyes que rigen esos cambios.

La química analítica es una rama de la química que comprende los métodos empleados para determinar los componentes de una sustancia, su relación de composición, sus propiedades químicas y su comportamiento químico frente a otras sustancias. (química analítica por Luna Rangel)

La química analítica es la parte de la química que estudia especialmente los principios y métodos teóricos de análisis químico, empleando los métodos para separar y caracterizar los elementos y compuestos que se encuentren en una muestra dada.

La química analítica trata de la detección de la naturaleza (análisis cualitativo) y de la medida de las cantidades (análisis cuantitativo) de las diversas sustancias presentes en un material. Comprende no solo técnicas manipulatorias, sino también las consideraciones teóricas en que se fundamenta las separaciones, detecciones y medidas. (Análisis químico cuantitativo de Gilbert Ayres)

Según Fischer y Peters (Análisis Químico Cuantitativo), la Química analítica es la ciencia de caracterización de las sustancias químicas. En la práctica, la química analítica recurre a todos los métodos, mediciones y técnicas para obtener información acerca de la estructura y la composición de la materia. La caracterización



química completa de la composición de toda porción de materia ha de comprendr información cualitativa y cuantitativa

Según Skoog/wesT/Holler, la Química analítica comprende la separación, identificación y determinación de las cantidades relativas de los componentes qué forman una muestra de materia.

Según Gary Christian (Química Analítica) la química analítica se ocupa de la caracterización química de la materia y de la respuesta a dos preguntas importantes: qué es (análisis cualitativo) y en qué cantidad se presenta (análisis cuantiitativo).

La química analítica continuamente busca medios mejorados para medir la composición química de los materiales naarurales y artificiales. Las técnicas de esta ciencia se usan para identificar las sustancias qué pueden estar presentes en un material y para determinar las cantidades exactas de la sustancia identificada.

El fundamento de un análisis químico radica en qué los diversos materiales presentan propiedades físicas, propiedades qué están sujetas a ser detectables o medidas, estas propiedades qué son llamadas señales analíticas su medición son útiles con fines analíticos. Entre ellas figuran propiedades mecánicas, como la densidad, tensión superficial, viscosidad, propiedades térmicas, eléctricas, etc.



CLASIFICACIÓN

La química analítica incluye Lo siguiente:

A) **El Análisis Cualitativo**

El análisis cualitativo, permite descubrir e identificar los componentes que constituyen la muestra que se analiza, revela la identidad química de los analitos y sus resultados se expresan en palabras, nombres o símbolos de las clases o agrupamientos especiales de átomos, iones o moléculas. Por ejemplo, el material en estudio presenta el elemento cobre, está como cobre (II) y su fórmula molecular es sulfato de cobre (II).

B) **El Análisis Cuantitativo**

En este análisis se determinan las cantidades relativas o absolutas de uno o varios de los componentes, proporciona la cantidad, en términos numéricos, de uno o más de estos analitos, la información obtenida en un análisis cuantitativo se expresa en números con indicación de las unidades que estos números expresan, como porcentaje, partes por millón o miligramos por litro, etc.

Antes de practicar un análisis cuantitativo se necesita la información cualitativa, porque los resultados de esta sirven de guía necesaria para la selección del método y el procedimiento que han de emplearse en la segunda.



OBJETIVOS DE LA QUÍMICA ANALÍTICA

Son objetivos de la química analítica:

- El desarrollo más completo de la teoría de los métodos de análisis
- El perfeccionamiento y argumentación científica de los métodos de análisis existentes
- La elaboración científica de nuevos métodos de análisis que correspondan a los requerimientos de la ciencia avanzada y la producción moderna
- El análisis de las sustancias naturales y del medio ambiente (suelos, aire, aguas) como también de los materiales técnicos y sintéticos cada vez más complejos
- El control químico analítico de la producción y de los trabajos de investigación científica en la rama de la química, tecnología química, bioquímica, medicina, minería, etc.

MÉTODOS DE LA QUÍMICA ANALÍTICA

A) Métodos químicos de Análisis

En el análisis, para determinar la composición de una sustancia a analizar, a ésta se añaden otras sustancias que causan unas transformaciones químicas que van acompañadas con la formación de nuevas sustancias poseedoras de propiedades específicas. Estas propiedades pueden ser : un estado físico (precipitado, líquido, gas); solubilidad conocida en agua, ácidos, álcalis y otros disolventes químicos; colores característicos, estructura cristalina o amorfa, olor, etc.



B) Métodos físicos de análisis

La presencia de un elemento químico en la composición de la sustancia que se somete al análisis puede ser descubierta sin recurrir a las reacciones químicas. Esto se logra basándose directamente en los datos obtenidos del estudio de las propiedades físicas de la sustancia a investigar y se denominan métodos físicos de análisis.

Entre los métodos físicos de análisis más conocidos pueden citarse los siguientes:

- 1) Análisis Espectral, basado en la investigación de los espectros de emisión y de absorción de las sustancias que se investigan
- 2) Análisis por luminiscencia (Fluorescencia), basado en la observación del brillo de las sustancias a analizar provocada por la acción de los rayos ultravioleta
- 3) Análisis por Difracción de rayos X, basado en el empleo de éstos para la investigación de la estructura de la sustancia
- 4) Métodos basados en la medición de la densidad de las sustancias a investigar

C) Métodos Fisicoquímicos

Están basados en el estudio de los fenómenos físicos que tienen lugar en el curso de las reacciones químicas. Estas reacciones pueden ir acompañadas con el cambio de color de la solución, la intensidad del color, conductividad eléctrica, etc.

QUÍMICA ANALÍTICA CUALITATIVA

El análisis cualitativo establece la identidad química de las especies químicas en una muestra. Responde a la interrogante ¿Qué tipos de componentes presenta una muestra en estudio?. En análisis químico cualitativo orgánico los compuestos orgánicos tienen enlaces



covalentes y la mayor parte de ellos carecen de enlaces iónicos y sus propiedades físicas son diferentes de la mayoría de los compuestos inorgánicos que generalmente son iónicos. Los ensayos cualitativos de los elementos se basan en reacciones iónicas, como los elementos presentes en compuestos orgánicos generalmente no son iónicos han de idearse otras formas de ensayo para convertirse en sales ionizables. Un ejemplo, los constituye el reconocimiento del carbón bajo la forma de bióxido de carbono haciéndolo reaccionar con hidróxido de bario y transformándose en un precipitado de carbonato de bario.

El análisis químico cualitativo inorgánico se basa fundamentalmente en la identificación de los elementos en su forma iónica y mediante métodos adecuados.

Los objetivos del análisis cualitativo pueden ser muy diversos, pero todos ellos se reducen a la detección cualitativa de:

- Elementos químicos que entran en la composición de la sustancia a analizar, ejemplo, hierro, azufre.
- Iones simples que se forman al disolver la sustancia problema en agua otros disolventes, por ejemplo, iones Fe^{+2} , o Fe^{+3} .
- Grupos de átomos o iones complejos que constituyen la sustancia a investigar, por ejemplo, grupos CO_3^{-2} , SO_4^{-2}
- Moléculas, por ejemplo, CuSO_4 , CaCO_3 .
- Descubrir en un compuesto dado ciertos elementos estructurales y establecer su estructura. Por ejemplo, hallar en la sustancia a investigar los grupos hidroxilo o carboxilo, los dobles enlaces, ciertos radicales de hidrocarburos, etc.
- Establecer la fórmula de una sustancia desconocida. Por ejemplo, de un preparado medicinal extraído de una planta.



EL ANÁLISIS Y SUS REACCIONES

Las reacciones que tienen lugar en solución acuosa pueden incluir moléculas, iones o ambos. Las reacciones de carácter puramente molecular, que sólo incluyen no-electrólitos, son las más comunes en el campo de la química orgánica; a menudo son relativamente lentas y conducen a equilibrios en los que sólo cantidades pequeñas de los reactivos iniciales se convierten en productos finales.

Las reacciones de carácter puramente iónico son muy comunes en el análisis cualitativo, pues la mayoría de las sustancias estudiadas son electrolitos, son reacciones casi instantáneas.

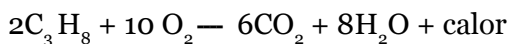
Toda reacción química se puede describir mediante una ecuación, la cual debe indicar, con la mayor exactitud posible, las sustancias reaccionantes y los productos finales de la reacción. Al describir una reacción química mediante una ecuación iónica, se incluye solamente las especies, tanto reactivos como productos, que tienen una intervención efectiva en la modificación química observada., todas las otras (iones o moléculas), se omiten, ya que no contribuyen en nada a la reacción. Las reacciones analíticas pueden realizarse por vía seca o por vía húmeda.

REACCIONES POR VÍA SECA

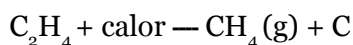
En algunos casos las sustancias se analizan por vía seca sin disolverlas. Emplean el calor como medio para la identificación de las muestras, porque muchas sustancias expuestas al calor en forma directa o indirecta presentan una forma característica de reaccionar a través de la cual es identificada. Para algunas sustancias, como indicios de su composición cualitativa, sirve su volatilidad, capacidad de sublimarse o descomponerse al ser calentadas.



Para los ensayos por vía seca empleando un mechero de Bunsen debe regularse la entrada del aire y la alimentación de gas a manera de obtener una flama casi incolora a azul. La temperatura que alcanza la zona más caliente de la flama es de unos 2000 ° C como resultado del calor de reacción que se produce al combinarse el hidrógeno del gas combustible con el oxígeno del aire. La reacción es:



Esta reacción es válida sólo si se usa como comburente oxígeno puro en lugar de aire, al emplear el aire, la combustión del propano es bastante incompleta y la temperatura que se alcanza es de unos 800 °C. La luminosidad de la flama se debe al carbono que procede de la pequeña cantidad de hidrocarburos no saturados que se encuentran como impurezas en el gas comercial, por ejemplo, etileno, propileno, acetileno, benceno, etc. Así si el etileno se calienta a una determinada temperatura se descompone en metano y carbono según la siguiente reacción:



El carbono al ponerse incandescente, le comunica su brillo a los gases. De manera análoga se comportan los demás hidrocarburos no saturados. Los demás componentes del gas arden con una flama no luminosa. Si al mechero se le suministra aire en exceso, se quemará el carbono y la flama perderá su luminosidad.

REACCIONES POR VÍA HÚMEDA

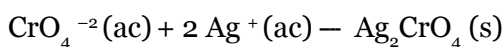
La mayoría de las reacciones químicas ocurren en disoluciones acuosas. La sustancia para analizar primeramente se disuelve, y luego la solución obtenida se trata con los correspondientes reactivos. Las disoluciones acuosas de sales, ácidos y bases transmiten la corriente eléctrica y por lo tanto pertenecen a la



categoría de electrólitos. En el curso de la disolución las moléculas de los electrólitos se disocian en partículas positivas o negativas; estas partículas cargadas eléctricamente se denominan iones.

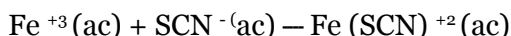
Las propiedades de los iones (partículas cargadas) se distinguen considerablemente de las propiedades de los átomos neutros. Las reacciones entre sustancias que se encuentran en solución son los más utilizados en el análisis cualitativo y cuantitativo, las sustancias problemas al interaccionar con el reactivo presentan manifestaciones externas fácilmente perceptibles, como, por ejemplo, cambio de color, formación de precipitados o desprendimiento de un producto gaseoso.

Una reacción de precipitación, por la formación de un precipitado ya puede juzgarse sobre la presencia de ciertos iones: La reacción siguiente es un ejemplo de una reacción de formación de un producto insoluble, llamado precipitado



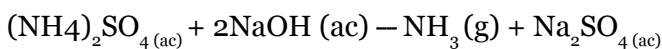
Por el aspecto exterior del precipitado pueden hacerse unas u otras deducciones, por ejemplo, el precipitado de cromato de plata es de color pardo rojizo.

En otros casos se aplican reactivos que provocan coloración característica de la solución a investigar



Problema reactivo solución de color rojo sangre

En algunos casos se utilizan reactivos que se combinan con la sustancia a analizar desprendiendo gas, por ejemplo, cuando se descubren sales de amonio por el desprendimiento del amoníaco.



Problema reactivo producto gaseoso



ESPECIFICIDAD Y SENSIBILIDAD DE LAS REACCIONES

Para el descubrimiento de los iones individuales tienen especial importancia las llamadas reacciones específicas, y selectivas.

Reacciones específicas (o reactivos específicos) se denominan las reacciones (o reactivos) que en determinadas condiciones permiten descubrir unos iones en presencia de otros a través de la variación específica de color, la formación de un precipitado característico, el desprendimiento de gas, etc. Una reacción o prueba específica es la que ocurre sólo con la sustancia que interesa.

Las reacciones que dan un mismo resultado solo con pocos iones se denominan selectivas. Cuanto menor es el número de los iones que reaccionan de este modo, tanto más efectiva es una reacción determinada, por ejemplo, el ácido clorhídrico es más selectivo para el amoníaco. El grado de selectividad es tanto mayor cuanto menor es el número de iones con el cual esta resulta positiva.

Pocas reacciones son específicas, aunque muchas exhiben selectividad, la selectividad se puede lograr mediante el uso de varias estrategias, por ejemplo:

- Preparación de muestra (por ejemplo, extracciones, precipitaciones)
- Instrumentación (detectores selectivos)
- Cromatografía que proporciona una eficiente separación.

La sensibilidad de una reacción se determina por la cantidad mínima de sustancia problema que puede ser detectada con el reactivo a determinadas condiciones de ejecución.. El mínimo detectable se denomina la cantidad mínima de sustancia contenida



en la solución que se investiga y puede ser descubierta con cierto reactivo, en determinadas condiciones de la reacción, el mínimo detectable es, generalmente muy pequeño ($1 \text{ microgramo} = 10^{-6} \text{ g}$).

ANÁLISIS CUANTITATIVO

El análisis cualitativo revela la identidad química de los analitos, mientras que al análisis cuantitativo proporciona la cantidad, en términos numéricos, de uno o más analitos (los componentes que se van a determinar en una muestra se conocen como analitos, su concentración es la que se determina). Antes de que se practique un análisis cuantitativo se necesita la información cualitativa.

El análisis químico cuantitativo responde a la interrogante ¿En que cantidad o proporción está presente los analitos en una muestra?

Los resultados de un análisis cuantitativo se calculan a partir de dos medidas:

Medida de una masa o volumen de la muestra que se está analizando y la segunda medida de una cantidad proporcional a la del analito en la muestra, como, por ejemplo, su masa, volumen, absorción de radiación, potencial eléctrico, etc.

IMPORTANCIA DEL ANÁLISIS CUANTITATIVO

Aunque la química analítica constituye una rama ya antigua de la química, ha tenido lugar un desarrollo rápido de nuevos métodos de análisis a partir de la tercera o cuarta década del siglo actual. Este desarrollo ha sido motivado en gran parte por las necesidades inherentes a la rápida expansión de la economía industrial y también al desarrollo intenso de programas de investigación en diversos campos.



El análisis cuantitativo es indispensable en una amplia variedad de operaciones técnicas y comerciales: agricultura, alimentos, medicina, minería, metalurgia, suministro de agua, aprovechamiento de desperdicio, etc. No hay ningún material relacionado con la vida moderna en la que la química analítica no tome parte.

FINALIDAD DEL ANÁLISIS CUANTITATIVO

El objetivo primario de un curso de análisis cuantitativo es enseñar la química correspondiente a dicho campo, que comprende principios fundamentales, reacciones químicas, aplicaciones, técnicas y cálculos. Es indispensable un conocimiento completo de los principios, reacciones, limitaciones, y fuentes de error para desarrollar inteligente y eficazmente el trabajo de laboratorio.

El curso de análisis cuantitativo extiende el conocimiento y formación del estudiante a nuevos campos. Los principios y métodos presentan una utilidad directa como parte de la preparación profesional de los alumnos que vayan a dedicarse a química, ingeniería, medicina, farmacia, metalurgia, geología, biotecnología, etc.

APLICACIÓN DE LA QUÍMICA ANALÍTICA

El análisis cuantitativo es necesario no sólo en química, sino también en otros campos de la ciencia, tecnología y comercio. Algunas aplicaciones importantes de la química analítica son las siguientes:

A) Control de Calidad

El análisis químico es vital para mantener la buena calidad del aire que respiramos y del agua que bebemos. Es necesario establecer normas y realizar análisis frecuentes para verificar que las normas se



cumplan. En la industria el análisis es necesario para comprobar que las materias primas cumplan con las especificaciones y para verificar la pureza del producto terminado.

B) Medicina

El análisis químico se emplea cada vez más para diagnosticar enfermedades. Por ejemplo, la presencia de una cantidad mensurable de bilirubina y de más de 12 mg de fosfatasa alcalina (una enzima) en el suero de la sangre de un paciente, indica un mal funcionamiento del hígado.

La química analítica es la base de las pruebas de laboratorio clínico que ayudan a los médicos a diagnosticar la enfermedad y a graficar el progreso de la recuperación.

C) Investigación

La química analítica es de importancia fundamental en muchos proyectos de investigación. Algunos ejemplos son determinar trazas de metal que pasan a la solución, en estudios de corrosión, analizar el producto de la competencia, analizar mezclas de reacción para ver qué condiciones de reacción dan el mejor rendimiento del producto deseado, y medir las proporciones de distribución en extracción para encontrar las condiciones óptimas para llevar a cabo un proceso de extracción en gran escala.

MÉTODOS DE ANÁLISIS CUANTITATIVO

Un análisis cualitativo o cuantitativo en sus diversos aspectos puede considerarse desde varios puntos de vista; como materiales analizados, métodos empleados, proporción del componente buscado en la muestra, etc.



1. POR EL TIPO DE MUESTRA A ANALIZAR

■ANÁLISIS INORGÁNICO Y ORGÁNICO

Normalmente, el primer curso de análisis cuantitativo trata principalmente del análisis de materiales inorgánicos; el análisis de las sustancias orgánicas (compuestos del carbono) trata del estudio de los compuestos orgánicos o derivados. Los principios fundamentales son los mismos, independientemente de la naturaleza inorgánica u orgánica de la muestra.

2. POR EL NÚMERO O PROPORCIÓN DEL COMPONENTE

■ANÁLISIS PARCIAL O COMPLETO

Para muchos propósitos puede ser suficiente medir solamente uno o unos cuantos componentes de la muestra; por ejemplo, el análisis del contenido en cobre un mineral de cobre es un análisis parcial. Un análisis completo involucra la determinación de todos los componentes de la muestra que puedan ser determinados mediante ensayos sensibles.

■ANÁLISIS INMEDIATO Y ÚLTIMO

El análisis inmediato de una muestra consiste en determinación de las sustancias que reaccionan de forma análoga ante un cierto tratamiento o determinado reactivo.

Por ejemplo, la pérdida de peso por calcinación de una caliza comprende todos los cambios de peso que tienen lugar cuando se calienta fuertemente la muestra, como volatilización de agua, dióxido de carbono, dióxido de azufre y materia orgánica. Así como la oxidación de sulfuros a sulfatos y de óxidos inferiores a superiores. El análisis de " R_2O_3 " o "mezcla de óxidos" en la caliza comprende todas las sustancias precipitadas por amoníaco; el precipitado calcinado puede contener Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 y otras sustancias.



En un análisis último, también llamado análisis elemental, se determina el contenido de cada elemento presente; por ejemplo, en el análisis último del Nitrobencono, $C_6H_5NO_2$, se determina el porcentaje de carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno.

3. POR EL TAMAÑO DE LA MUESTRA

■ ESCALA DE ANÁLISIS O ÁMBITO

A veces se clasifican los métodos analíticos atendiendo al tamaño de la muestra tomada o a la cantidad de material que se determina. Los límites que se dan a continuación no deben considerarse fijos, sino solo aproximados. Bajo este criterio el análisis se clasifica de la siguiente manera:

- Macro análisis de 0.1 a 1 o 2 gramos de muestra
- Semimicroanálisis aproximadamente de 0.01 a 0.1 gramos de muestra.
- Microanálisis de 1 a 10 miligramos
- El análisis ultramicro o microgramo determina una cantidad de material del orden de unos cuantos microgramos ($0.001 \text{ mg.} = 1 \text{ ug.}$ llamado también “gamma”,). El análisis microgramo se aplica a la determinación de trazas de sustancias en muestras grandes o al análisis de muestras muy pequeñas.

En la tabla siguiente se dan las clasificaciones aproximadas según el peso o volumen de la muestra.



CLASIFICACIÓN DE LOS MÉTODOS DE ANÁLISIS SEGÚN EL TAMAÑO DE LA MUESTRA

Método	Peso de la Muestra	Volumen de la Muestra
Macro o meso	>100 mg	>100 L
Semimicro	10 - 100 mg	50 - 100 L
Micro	1 - 10 mg	<50 L
Ultramicro	<1 mg	

L = MICROLITRO = 10^{-3} ml = 10^{-6} litros.

4. POR EL MÉTODO DE MEDIDA QUE UTILIZA

Los métodos cuantitativos pueden clasificarse por el método de medida que utilicen. Estos métodos son;

1. MÉTODO GRAVIMÉTRICO

La cantidad de sustancia buscada se determina mediante el peso de la propia sustancia pura, o de algún compuesto químico que la contiene o equivale químicamente a ella. Se clasifican en los siguientes métodos:

A) PRECIPITACIÓN

El constituyente buscado se determina como producto insoluble de una reacción; el método es químico por estar implicadas en las relaciones estequiométricas definidas (en peso). Un ejemplo, es la determinación de cloruro por precipitación como cloruro de plata, cuyo, peso se determina.



c) VOLATILIZACIÓN

El método puede ser físico, como en la pérdida de peso por desecación en una estufa, o químico, como en la expulsión del dióxido del carbono de los carbonatos por calcinación o por la acción de un ácido. La medida puede ser directa, por la determinación del aumento del peso de un absorbente del constituyente volátil, o indirecta, por la determinación de la pérdida de peso.

2. MÉTODOS VOLUMÉTRICOS

La determinación se realiza por medida del volumen de una solución que presenta concentración exactamente conocida o una fase relacionada cuantitativamente con el constituyente buscado.

A) MÉTODOS TITRIMÉTRICOS

Se efectúa la medida del volumen de una disolución de concentración conocida que es necesario para consumir exactamente el constituyente buscado, o con otra sustancia equivalente químicamente a él. Estos métodos implican una reacción estequiométrica definida entre soluciones generalmente acuosas donde la sustancia por analizar y el reactivo titulante reaccionan en forma equivalente, estos métodos utilizan algún medio que indique el punto final de la reacción.

Pueden subdividirse por el tipo de reacción que emplea, por ejemplo, cuando utiliza una reacción entre un ácido y una base se denomina volumetría por neutralización, una reacción de precipitación volumetría por precipitación, redox, etc, otro criterio es por los métodos de indicación del punto final (indicadores coloreados, métodos eléctricos) y otros por el tipo de titulación que utilizan. Estos métodos pueden ser:



- (a) Por Formación de precipitados
- (b) Por Ácido - base
- (C) Por Formación de complejos
- (d) Por Oxidoreducción.

Los métodos llamados gravimétricos y volumétricos son los denominados métodos clásicos de análisis.

3. MÉTODOS FISICOQUÍMICOS

Se mide alguna propiedad del sistema en observación que este cuantitativamente relacionado con la cantidad del constituyente que se determina en la muestra de que deriva el sistema. En estos métodos se precisa una calibración, sea directa o indirecta, contra patrones. Gran parte de estos métodos se fundamentan en fenómenos ópticos o eléctricos; estos dos tipos de métodos se citan a continuación

A) MÉTODOS ÓPTICOS ABSORCIÓN DE ENERGÍA RADIANTE

Se basan fundamentalmente en las propiedades de la energía radiante y el comportamiento en su interacción con el sistema a medir. Pueden utilizarse con afinidad analítica varias clases de propiedades ópticas. La colorimetría y la espectrofotometría se basan en el hecho de que la energía radiante es absorbida por el sistema, en proporción a su contenido de material absorbente. Existen una amplia gama de estos métodos basados en este principio, por ejemplo:

- (a) Espectrometría Visible (colorimetría)
- (b) Espectrometría ultravioleta
- (c) Espectrometría en el Infrarrojo
- (d) Rayos X
- (e) Resonancia magnética nuclear



Emisión de energía radiante

Se bombardea la muestra con grandes cantidades de energía (eléctrica, calorífica, etc.), Lo cual ocasiona que la sustancia pase a un estado excitado y emita alguna forma de energía. Se mide la cantidad de energía emitida.

(a) Espectroscopia de emisión, excitación por arco eléctrico o chispa; se emite luz.

(b) Fotometría de flama, se rocía la muestra a la flama; emite luz

(c) Fluorescencia de rayos X, los rayos X chocan con la muestra; la muestra emite otros rayos X característicos de la muestra.

B) MÉTODOS ELÉCTRICOS

Aunque algunas propiedades eléctricas de los sistemas están relacionadas de forma cuantitativa con su composición, los métodos eléctricos se utilizan normalmente para poner de manifiesto los cambios bruscos que tienen lugar en el sistema bajo observación, como resultado de una reacción química. Por ejemplo, en ciertas propiedades eléctricas se presentan normalmente cambios rápidos o bruscos en el punto final de una valoración.

(a) Polarografía, se mide la corriente eléctrica, que es proporcional a la concentración de la sustancia que se reduce u oxida en una reacción electroquímica que se efectúa en un microelectrodo.

(b) Coulometría, se mide la cantidad de corriente que se necesita para causar una reacción electroquímica cuantitativa.

(c) Potenciometría, se mide el potencial de un electrodo en equilibrio con la sustancia que se va a determinar.

(d) Conductimetría, se mide la conductividad de una solución.



El uso de los instrumentos químicos es una parte atractiva y fascinante del análisis químico que interacciona con todas las áreas de la química y con muchos otros campos de la ciencia pura y aplicada. A menudo es necesario usar varias técnicas de esa clase a fin de obtener la información requerida para resolver un problema de análisis.

La instrumentación química juega un papel importante en la producción y en la evaluación de nuevos productos y en la protección de los consumidores y del medio ambiente.

4.- Diversos

(a) Polarimetría, se mide el grado al cual una solución de la sustancia desvía la luz polarizada

(b) Refractometría, el Índice de refracción la composición de una mezcla simple.

(c) Espectrometría de masa, se mide la cantidad de iones de diversas cargas en relación con sus masas.



CAPÍTULO II

OPERACIONES Y ETAPAS DE UN ANÁLISIS QUÍMICO CUANTITATIVO

PROCESO ANALÍTICO

Es una serie de etapas o pasos lógicos y sistemáticos que experimenta una sustancia problema durante una determinación analítica, comprende un conjunto de operaciones unitarias (pesada, sedimentación, filtración, secado, destilación, extracción, evaporación, cristalización, molienda, etc. y procesos unitarios (procesos o reacciones químicas). Aunque los métodos que se emplean en la química analítica son muy variados, la mayoría de los análisis cuantitativos tienen operaciones comunes. Durante una medición se determina una de las propiedades físicas del analito.

Un análisis cuantitativo típico comprende una secuencia de etapas que se señalan en el esquema siguiente, teniendo presente que en algunos casos se puede omitir una o más de estas etapas, por ejemplo, si una muestra está en estado líquido, se puede eliminar el paso de disolución.

El proceso analítico sigue una secuencia lógica: que se puede esbozar de la siguiente manera:

- Definición del problema
- Obtención de la muestra
- Disolución de la muestra
- Llevar a cabo las separaciones necesarias
- Realizar las mediciones necesarias
- Cálculo e interpretación de las mediciones



■ Presentaciones de datos

El desarrollo de cada etapa de las operaciones unitarias de química analítica es importante, porque de cada una de ellas debidamente ejecutadas depende el resultado del análisis.



OPERACIONES PREVIAS DEL ANÁLISIS CUANTITATIVO

Los aspectos siguientes darán una idea de lo que es un análisis cuantitativo típico:

DEFINICIÓN DEL PROBLEMA

La primera etapa es definir el problema analítico, es decir, debe saber que información se necesita, quien la necesita, para que propósito y que tipo de muestra se va a analizar. El analista debe tener buena comunicación con el cliente. El analista se plantea algunas preguntas como determinar la naturaleza de la muestra, el uso final de los resultados analíticos, las especies que deben analizarse y la información requerida. La información cualitativa debe incluir:

- la composición elemental.
- los estados de oxidación.
- y la identificación completa de todas las especies presentes en la muestra.
- Los datos cuantitativos incluyen lo siguiente:
 - La exactitud y precisión requeridas.
 - El intervalo de concentraciones esperado para el analito (la sustancia que se está analizando) y sus límites de detección.
 - Otras consideraciones son las propiedades físicas y químicas únicas del analito
- La presencia de interferencias probables.
- Y finalmente, un costo estimado del análisis; cuando resulta apropiado compararse los costos de los métodos manuales y de los métodos automatizados.



SELECCIÓN DE UN MÉTODO DE ANÁLISIS

La selección del método para resolver un problema analítico es un paso fundamental de cualquier análisis cuantitativo. Para la elección de un método se toma en consideración los siguientes aspectos:

- Tipo, naturaleza y complejidad de la muestra
- Tamaño de la muestra
- Preparación necesaria de la muestra
- La cantidad de componentes en la matriz de la muestra
- Concentración del analito
- Sensibilidad y selectividad del método
- Número de muestras por analizar
- Disponibilidad de equipo y reactivos
- Tiempo necesario para dar los resultados
- Costo del análisis
- Nivel de exactitud y precisión que se requiere para el análisis.

La matriz de una muestra es el medio que contiene al analito. Los componentes que se van a determinar en una muestra comúnmente se conocen como analitos. Para un análisis en particular, pueden existir uno o más procedimientos, es función del laboratorista definir el problema analítico. Una vez definido el problema y seleccionado el método el siguiente paso es comenzar el análisis. El proceso unitario es el siguiente:

1. OBTENCIÓN DE MUESTRA

La obtención de muestras sólidas para análisis requiere asegurar que la porción seleccionada sea representativa del material total, evitando desviaciones o sesgos, y garantizar la obtención de resultados confiables.



En un procedimiento de obtención de la muestra se debe planificar el muestreo, definiendo el objetivo, y diseñar un plan representativo. Para ello se identifica el material a analizar, la ubicación del punto de muestreo, la cantidad de material a obtener, ubicación del punto de muestreo, frecuencia en tiempo del muestreo y para ello se requiere ciertos elementos físicos que se denominan muestreadores.

Si la muestra es sólida, generalmente se deberá disolver antes de efectuar el análisis. En ocasiones los fluidos biológicos pueden analizarse directamente, no obstante, a menudo las proteínas interfieren y deben eliminarse mediante alguna técnica de destrucción, como la digestión ácida o calcinación o puede precipitarse para obtener un filtrado libre de proteínas.

De ordinario se debe tomar una muestra bruta mayor que la que puede someterse a análisis en el laboratorio.

Un análisis químico por lo regular se realiza sólo en una pequeña porción del material que se va a caracterizar, no se puede analizar todo el material. Para practicar un análisis cuantitativo el siguiente paso para practicar un análisis cuantitativo el siguiente paso es obtener la muestra, primero, se obtiene una muestra llamada **MUESTRA COMPUESTA** que consta de varias porciones del material que se va a probar, cuanto más grande sea el tamaño . Para producir información significativa, el análisis debe llevarse a cabo en una muestra que tenga la misma composición que el resto del material a partir del cual se obtuvo.

La muestra compuesta se debe reducir en tamaño para obtener una muestra de laboratorio de varios gramos. Para que un análisis arroje información importante, debe efectuarse en una **muestra de laboratorio que** es una porción pequeña del material y que tenga



una composición tal que sea representativa del material de donde se tomó. La **muestra de análisis** es la que realmente se analiza, ya sea por uno u otro método, viene a ser una porción reducida que se extrae de la muestra de laboratorio y que el resultado final del análisis está íntimamente ligado a la forma correcta y exacta obtención y preparación de la correspondiente muestra. La muestra debe ser homogénea y representativa.

El método de obtención es muy importante puesto que la muestra que se analice debe representar al todo. Las muestras líquidas, que tienden a ser homogéneas, no suelen plantear problemas graves, pero la obtención de muestras sólidas puede ser difícil. Las condiciones en que se obtiene la muestra, por ejemplo, cuando el paciente acaba de comer, pueden ser importantes en el caso de los fluidos biológicos...

El valor de los resultados de un análisis químico sobre una muestra de laboratorio bien preparada dependerá de qué tan representativa es la muestra del lote, serie, paquete, por ejemplo, los productos comestibles y los ingredientes de alimentos son materiales en realidad heterogéneos, por lo que es difícil obtener una sola muestra absolutamente representativa para el análisis de laboratorio, el problema puede ser disminuido seleccionando, ya sea al azar o en forma planeada, varias muestras del lote.

Para la obtención de una muestra no se pueden señalar normas fijas, ya que la operación depende de:

- Naturaleza del material.
- Cantidad que debe tomarse para tener una muestra representativa.



El muestreo es el proceso a través del cual se recolectan pequeñas cantidades de masa del material cuya composición el material que está siendo muestreado. El muestreo es a menudo el paso más difícil en el análisis y es la mayor fuente de errores analíticos.

2.- PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS DE LABORATORIO

A fin de obtener resultados analíticos precisos, la muestra de laboratorio debe hacer tan homogénea como sea posible dentro de los límites del método analítico usado, para que los análisis duplicados coincidan lo más que se pueda.

MUESTRAS SÓLIDAS

El peso esta condicionado en especial al tamaño de los fragmentos constitutivos de la materia. Los procedimientos para la obtención de la muestra bruta varían según la presentación o envase del material como, por ejemplo, envase en sacos, lotes de medicinas, vagones, etc.

a) REDUCCIÓN DE TAMAÑO

La conversión de la muestra bruta en una muestra adecuada para análisis en el laboratorio requiere reducir el tamaño de partícula a la vez que reducir la muestra, para las operaciones de molienda se usan diversos equipos.

Para esto se procede a desmenuzar el material bruto con diversos equipos a escala de laboratorio como trituradores, pulverizadores, molinos o morteros.

Han de tomarse precauciones para tener la seguridad de que la muestra no debe ser contaminada en el tratamiento de molienda. De ordinario es satisfactorio un tamaño de partícula final de una 100



mallá según la nomenclatura Tyler o la que corresponde a la nomenclatura DIN.

b) CLASIFICACIÓN POR TAMAÑOS

El material reducido se tamiza generalmente de 65, 80, o 100 M del sistema Tyler, para muestras de ataque difícil o lento se pasa por tamices de 150 o 200 M. La muestra pulverizada y tamizada, se extiende sobre una lámina de papel satinado o sobre una tela especial y se mezcla cuidadosamente para lograr una homogeneización perfecta.

c) CUARTEO

La reducción y homogeneización de la cantidad total de la muestra, se realiza por medio de la operación llamada "**cuarteo**" que consiste en formar una pirámide con la muestra. se extiende sobre el hule y se juntan partes iguales externas y opuestas del hule con la finalidad de homogeneizar, luego se extiende sobre una lámina en forma de una capa de espesor uniforme y circular, luego se divide en 4 partes iguales, mediante dos ejes transversales, se apartan 2 porciones opuestas por el vértice y las dos restantes se mezclan; estas constituyen la muestra problema y las partes retiradas se descartan si es necesario se repite la operación hasta obtener una porción de muestra adecuada.

Los alimentos sólidos húmedos, por ejemplo, los productos de carne son homogenizados mejor moliéndolos que picándolos. Los alimentos fluidos son emulsionados mejor en una licuadora; los aceites y grasas son preparados con facilidad por calentamiento suave y mezclado.



MUESTRAS LÍQUIDAS

Si el líquido que va a ser analizado es homogéneo, el procedimiento de muestreo es fácil. El proceso es mucho más difícil si el líquido es heterogéneo.

Por ejemplo, en el caso de un líquido que circula en un sistema de tubería, muchas veces las muestras se toman en diferentes puntos del sistema. En un lago o en un río, las muestras se pueden tomar en varios sitios y a diferentes niveles de profundidad usando dispositivos especiales con bombas de succión.

MUESTRAS DE GASES

El muestreo varía según la composición, localización y presión del gas. Para obtener la muestra se emplea recipientes especiales con dispositivos de bombas de succión que absorbe un volumen de gas y con un dispositivo de retención y transformación del componente gaseoso en un compuesto químico estable que permite su análisis posterior.

Hoy en día se tiene mucho interés de la atmósfera, debido a los intentos de mejorar la calidad del aire que respiramos.

Almacenamiento de la muestra

Es necesario tomar ciertas precauciones para manejar y guardar muestras, con el objeto de evitar o minimizar la contaminación, pérdidas y descomposición. En general, es necesario evitar contaminación y alteración de la muestra por (1) el recipiente, (2) la atmósfera, o (3) la luz

En algunos casos es necesario considerar la estabilidad de la muestra, por ejemplo, la glucosa es inestable, por tanto, a las muestras de sangre se les añade un preservativo como el fluoruro de



sodio, estos preservativos no deben interferir en el análisis. Las muestras de orina son inestables porque el fosfato de calcio se precipita y atrapa iones metálicos y otras sustancias importantes, la precipitación puede evitarse manteniendo el pH ácido (pH 4.5).

La muestra ya preparada se guarda de forma que queden reducidos al mínimo los cambios que pueda sufrir la muestra antes del análisis. Generalmente se almacenan en recipientes de boca ancha; oscura y de cierre hermético. Se rotula con todos los datos pertinentes a la identificación y registro de la muestra, entre estos datos se consignan fecha, procedencia, tipo de análisis que se desea, etc.

2.- SECADO

Los resultados analíticos conseguidos con una muestra perfectamente seca podrían diferir de modo significativo de los valores obtenidos cuando la misma muestra contiene cierta cantidad de humedad cuando se pesa para las determinaciones. Por consiguiente, el contenido de agua ha de ser un factor conocido para que los resultados analíticos tengan significado.

Así, si se usa una muestra húmeda se pueden convertir los resultados a una base seca o se pueden modificar los resultados obtenidos con una muestra seca a fin de que representen el análisis de la sustancia originalmente húmeda

Los materiales inorgánicos generalmente se secan antes de pesarlos. Esto se hace colocándolos en una estufa de secado a 105 - 110 °C, por un periodo de 1 a 2 horas. Para remover otro tipo de agua, como la que se encuentra atrapada en el interior de los cristales, puede ser necesario emplear temperaturas mas elevadas. Una muestra sometida a secado debe ser enfriada en un desecador que es



un recipiente usado para lograr y mantener una atmósfera seca debido a la presencia de una sustancia desecante que tiene la propiedad de combinarse con la humedad del interior del desecador.

Este método de secado se puede aplicar solo cuando:

- a) El agua es el único componente volátil.
- b) Que su desprendimiento sea completo a la temperatura de trabajo.
- c) Que en el desprendimiento no se desprenda otro componente volátil. Una muestra que ha experimentado estos cambios ya no es representativa del material original.

El agua en los cuerpos sólidos se encuentra, ya sea combinada químicamente como hidratos, o en forma de agua higroscópica, ocluida, etc. El contenido de agua de diversas sustancias varía dentro de límites muy amplios, por ejemplo, el agua forma parte inherente de la mayoría de las sustancias biológicas y constituyen en algunos casos mas del 90% del peso fresco de algunas plantas.

Ciertos compuestos como los orgánicos, las muestras de plantas y tejidos se descomponen a una temperatura relativamente baja, se los puede privar de agua por calentamiento al vacío a temperaturas tan bajas como sea posible (empleo de estufa al vacío), o por exposición a la atmósfera seca de un desecador cargado con un agente deshidratante energético, ejemplo, ácido sulfúrico, perclorato de magnesio, o pentóxido de fósforo, o haciendo pasar aire seco sobre la muestra.

En ocasiones conviene analizar las muestras "**como se reciben**" y entonces se informa como análisis sobre "**muestra húmeda**" y cuando la muestra es desecada sobre "**base seca**". Esto permite hacer análisis de humedad y el porcentaje de sólidos.



3.- MEDICIÓN DE LA MUESTRA

El primer paso en el análisis de una muestra es medir la cantidad que se va a analizar, la medición es por volumen o por peso de la muestra.

Las muestras problemas para someterlas al análisis son medidas en una balanza analítica por que los resultados del análisis, efectuados por cualquier método, esta relacionado con una porción de sustancia previamente pesada que luego se somete al análisis.

Para pesar muestras sólidas se recomienda usar vidrio de reloj, si la muestra sólida es inestable se debe utilizar un recipiente especial (pesasustancias) provisto con tapa esmerilada.

Si la muestra es líquida se mide un volumen adecuado por medio de una pipeta o Bureta de una manera rápida y cómoda pero menos exacta que la operación de pesada.

Estas muestras líquidas pueden ser pesadas en matrascitos con tapones de vidrio esmerilado o pesa sustancias. En algunos casos es preferible pesar una sola muestra y de mayor volumen, disolverla, dividirla por volumen en varias porciones iguales; llamándose a esta porción "alícuota".

El tamaño de la muestra tomada para el análisis dependerá entre otros factores del contenido del constituyente a determinar. Por ejemplo, para determinar yodo en una muestra de sal de mesa la cantidad de muestra a medir es de 30 g.



TAMAÑO DE MUESTRA EN FUNCIÓN DE LOS CONSTITUYENTES

Constituyente	% aproximado	% aproximado
Principal	>1 %	0.1 - 1 g
Secundario	1 - 0.01 %	1 - 10 g
Trazas	<0.01 %	>10 g

La mayoría de los análisis químicos se llevan a cabo en muestras **repetidas o réplicas** cuya masa o volumen se ha definido mediante cuidadosas mediciones con una balanza analítica o un aparato volumétrico preciso, La obtención de datos repetidos de las muestras mejora la calidad de los resultados y proporciona una medida de su confiabilidad.

Las muestras repetidas son porciones, de aproximadamente el mismo tamaño. De un material en las que simultáneamente y bajo las mismas condiciones se lleva a cabo un procedimiento analítico.

4.-DISOLUCIÓN DE MUESTRAS

Las muestras pesadas deben ser convenientemente descompuestas para ser transformado en compuestos solubles y ser aptas para ser sometidas a los procedimientos analíticos. Siempre que sea posible, la muestrase disuelve en agua, los disolventes orgánicos son adecuados para muchas sustancias orgánicas. La mayoría de los análisis se realizan en soluciones de la muestra.



DISOLUCIÓN DE SUSTANCIAS INORGÁNICAS

La descomposición de la muestra se puede realizar por 2 vías:

- Vía húmeda.
- Vía seca.

La vía húmeda emplea disolventes selectivos y la elección del disolvente viene limitada por varias consideraciones. En general, es de desear que el disolvente sea capaz de disolver todos los componentes de la muestra y no solamente a la especie a determinar, además se escogerá un disolvente que no interfiera en los pasos posteriores del análisis y que el proceso de disolución debe tener lugar en un período de tiempo razonable.

Los disolventes que se emplean son:

AGUA

Muchas sales inorgánicas como los metales alcalinos y alguno alcalinos térreos y algunos compuestos orgánicos se disuelven con facilidad en el agua destilada común. Los metales muy activos reaccionan con el agua desprendimiento hidrógeno.

ÁCIDO CLORHÍDRICO (HCL)

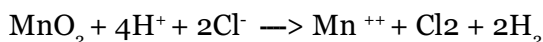
Los ácidos pueden ser clasificados como ácidos no oxidantes, como ácido clorhídrico, sulfúrico y perclórico diluido, y ácidos oxidantes, como nítrico y perclórico concentrado caliente.

El ácido clorhídrico disuelve todos los metales comunes con excepción de cobre, bismuto, mercurio, arsénico, y plata. Los minerales como el óxido de hierro son solubles en general por digestión con ácido clorhídrico y pueden disolver sales de las que forman moléculas de ácidos débiles como los carbonatos. La



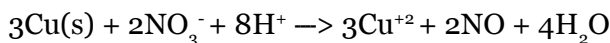
composición típica del ácido concentrado es de 37 %, densidad 1.19 g / ml, es un ácido no oxidante útil para muchos metales óxidos, sulfuros, carbonatos y fosfatos.

El ión cloruro no es un agente oxidante como el ion nitrato, pero tiene una fuerte tendencia a formar complejos solubles con muchos elementos.



ÁCIDO NÍTRICO (HNO_3)

Se utiliza principalmente por su fuerte acción oxidante por lo que ataca a sustancias no disueltas por el HCl ataca a metales situados un poco por debajo del hidrógeno en la serie de actividades (Hg, Ag, Cu, Sb).



En un ataque puede eliminarse por desplazamiento con H_2SO_4 o por destrucción con HCl.

EL AGUA REGIA

Es un solvente muy poderoso que se obtiene al mezclar estos dos ácidos en relación tres partes de HCl y una de HNO_3 , ataca todos los metales. Esta combinación produce ácido clorhídrico en un medio oxidante.

ÁCIDO SULFÚRICO (H_2SO_4)

A causa de su punto de ebullición de 338 ° C, se utiliza para desplazar ácidos más volátiles cuando han de ser eliminados, es también un buen agente deshidratante. Disuelve todos los metales comunes excepto plomo, bismuto. Cobre plata, y deshidrata y oxida compuestos orgánicos.



ÁCIDO PERCLÓRICO (HClO₄)

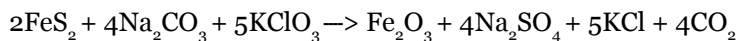
Es un reactivo excelente para completar la oxidación de la materia orgánica después de ser oxidada en su mayor parte por HNO₃; la materia orgánica fácilmente oxidable no debe tratarse en primer término con HNO₄. Por que habría peligro de explosión, es un buen oxidante (muy fuerte).

VIA SECA

Cuando una muestra es insoluble en ácidos se emplean los métodos por vía seca. La disolución de las muestras sólidas por medio de la fusión se llama desintegración. Para destruir una muestra se emplean reactivos fundentes, un crisol adecuado y una temperatura relativamente alta. El método es empleado para aquellas sustancias que son insolubles en ácidos. La finalidad del fúndente es bajar el punto de fusión de la muestra, oxidar o reducir, y sustituir el anión del fúndente en la muestra.

Los fundentes pueden ser alcalinos Ejemplo, carbonato de sodio (Na₂CO₃), ácidos: sulfato ácido de potasio (KHSO₄), oxidantes tales como, nitrato de potasio (KNO₃) y clorato de potasio (KClO₃), reductores como el azufre y el carbón.

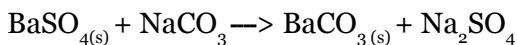
Es frecuente un ataque alcalino oxidante; por ejemplo, los sulfuros insolubles se funden con carbonato y oxidantes: (empleando crisol de níquel).



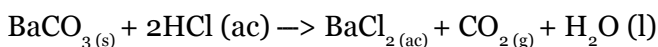
Se puede señalar otro ejemplo en el tratamiento del sulfato de bario que es insoluble en ácidos, pero se solubiliza con el fúndente carbonato de sodio formando Como producto de la fusión carbonato



de bario, esta sustancia se solubiliza fácilmente con ácido clorhídrico diluí



Fundente



DESTRUCCIÓN DE MATERIA ORGÁNICA

Los compuestos orgánicos, los fluidos biológicos, los tejidos de animales y plantas, generalmente se descomponen por digestión húmeda o por calcinación seca.

MÉTODO POR CALCINACIÓN SECA

En la calcinación seca, se opera a temperatura elevada entre 400 - 700 ° C, el oxígeno atmosférico sirve como oxidante, es decir, la materia orgánica se quema dejando inicialmente un residuo carbonoso que luego poco a poco se transforma en un residuo inorgánico. Se aplica a muestras del tipo orgánico y biológico; la calcinación seca sin ayuda de productos químicos probablemente sea la técnica más común; generalmente emplea como material crisol de porcelana.

A través de este método se puede recuperar trazas de plomo, zinc, cobalto, antimonio, estrocnio, y hierro con poca pérdida por retención o volatilización.

En algunos casos se añade un material oxidante a la muestra incrementando la eficiencia de la calcinación ejemplo; el nitrato de magnesio es uno de los que más se emplea, y permite recuperar arsénico, cobre y plata, además de plomo, cinc, cobalto hierro ,etc..



En el caso de los líquidos y de los tejidos húmedos se secan en un baño de vapor o por calentamiento suave antes de colocarlos en la mufla. El calor de la mufla debe aplicarse gradualmente hasta alcanzar la temperatura final para evitar la combustión rápida y formación de espuma.

Una vez terminada la calcinación, por lo general el residuo se solubiliza en el recipiente añadiendo 1 o 2 ml. de HCL 6M caliente y se transfiere a un vaso de precipitado para continuar el análisis.

VENTAJAS

- Es sencilla no requiere de varias manipulaciones
- No se contamina por presencia de reactivos
- No se agrega reactivos químicos

DESVENTAJAS

- Puede producir volatilización de elementos como metales alcalinos
- Puede darse pérdidas por sustancias en las paredes del recipiente
- Tarda más tiempo de tratamiento entre 3 o 4 horas

MÉTODOS POR DIGESTIÓN HÚMEDA

En la digestión húmeda los ácidos en ebullición oxidan la materia orgánica a óxido de carbono, agua y otros productos volátiles, que son expulsados, y dejan tras ellos las sales o ácidos de los constituyentes inorgánicos.

La digestión húmeda con una mezcla de ácidos HNO_3 y H_2SO_4 es el proceso de oxidación que sigue en importancia. Generalmente se emplea cantidades (Por ejemplo 5 ml.) de H_2SO_{4y} volúmenes mayores



de HNO_3 (20 - 30 ml.). La digestión húmeda generalmente se efectúa en matraz Kjeldahl.

El HNO_3 destruye la parte principal de la materia orgánica, pero no se calienta lo suficiente para destruir los últimos trozos. Se elimina por ebullición durante el proceso de digestión hasta que queda únicamente H_2SO_4 y se producen vapores densos y blancos de SO_3 , que comienzan a reflejar en el matraz. En este punto la solución se calienta mucho y el H_2SO_4 actúa en la materia orgánica restante.

Puede producirse carbonización cuando quedan cantidades considerables de materia orgánica, o cuando esta es muy resistente. Si persiste la materia orgánica, puede añadirse más HNO_3 . La digestión se continúa hasta que la solución queda transparente.

Otra mezcla de digestión de mayor eficiencia es la de HNO_3 , HClO_4 y H_2SO_4 en relación de volumen de aproximadamente 3:1:1 10 ml. de esta mezcla suelen ser suficiente para 10 g. de tejido fresco o sangre.

El HClO_4 es un agente oxidante de gran eficacia cuando está deshidratado y caliente y destruye hasta las últimas trazas de materia orgánica con relativa facilidad. Las muestras se calientan hasta que el HNO_3 se expulsa y queda HClO_4 fumante; cuyos vapores son menos densos que los de SO_3 , y llenan el matraz con más rapidez, el HClO_4 caliente se mantiene a ebullición hasta que aparecen los vapores de SO_3 , que señalan la evaporación de todo el HClO_4 , puede ocurrir una violenta explosión.

VENTAJAS DE LA DIGESTIÓN HÚMEDA

- Son más rápidas dura entre $\frac{1}{2}$ a 1 hora.
- No ocasiona pérdidas por retención en los recipientes



- Trabaja a bajas temperaturas

DESVENTAJAS

- Introduce reactivos que pueden impurificar el método.
- Requiere mayor atención y cuidado.

5.- SEPARACIÓN DE SUSTANCIAS INTERFERENTES

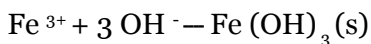
El método ideal para determinar una sustancia sería un método específico, es decir, un método que mida el analito con precisión en presencia de cualquier combinación de sustancias extrañas. Desafortunadamente muy pocos métodos analíticos son específicos, no obstante, muchos son selectivos.

Se puede emplear un método selectivo para determinar cualquier, ión o compuesto de grupos pequeños en presencia de ciertos iones o compuestos extraños.

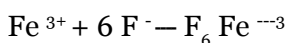
En ocasiones existen algunas sustancias extrañas que impiden la medición directa de una especie; estas se llaman **interferencias**. La separación de las interferencias y la especie que se va a determinar es un paso importante en muchos procedimientos de análisis cuantitativo. Es preferible separar el analito de la matriz de la muestra a fin de minimizar pérdidas del analito. Los pasos de separación pueden incluir precipitación, extracción con un disolvente inmiscible, por destilación, por cromatografía, electroforesis, etc.

Un método de separación que se usa mucho es: la precipitación cuantitativa de las sustancias que interfieren o de la especie que se va a analizar. Ejemplo: en un análisis de hierro éste se precipita como hidróxido:





también se emplea las técnicas por enmascaramiento formando un compuesto complejo, haciendo reaccionar con un agente formador de complejos, que se inhibe de participar en la reacción, otra separación se puede efectuar mediante la electrodeposición o mediante intercambio iónico. Otra técnica de gran utilidad es la extracción con disolvente. Ejemplo: en el análisis de cobre el interferente es el hierro, este se enmascara con un fluoruro



Ion complejo de hexafluor ferrato

6.- MEDICIÓN DE LA SUSTANCIA QUE SE VA A ANALIZAR

En este paso se mide realmente la cantidad de la sustancia que se está determinando. El método que se emplee para medir al analito dependerá de muchos factores, y uno de los más importantes es la cantidad de sustancia presente y la exactitud necesaria.

Muchas técnicas disponibles tienen grados variables de selectividad, sensibilidad, exactitud, y precisión, costo y rapidez.

Todos los resultados analíticos dependen de la medición final de una propiedad física del analito, la cual debe variar de manera conocida y reproducible con la concentración del analito. Con frecuencia la propiedad física (X) medida es directamente proporcional a la concentración.

$$C_A = X$$

En el análisis gravimétrico, la sustancia que se va a analizar se separa selectivamente mediante precipitación y a continuación se efectúa una medición del precipitado calcinado. En el análisis



volumétrico o por titulación, la sustancia por analizar reacciona con un volumen medido de reactivo de concentración conocida, en el proceso llamado titulación.

En los métodos instrumentales, que se basan en la medición de una propiedad física de la muestra, emplean modernos instrumentos complicados y suelen ser más sensibles, menos pasos de separación y ser más selectivos, que los métodos volumétricos y gravimétricos, pero pueden ser menos precisos.

Método	Intervalo aproximadoM OL/L	Precisión Aproximado %	electividad	rapidez	costo	Usos principales
Gravimetrá	10 ⁻³ -10 ⁻²	0.1	Pobre moderada	lenta	bajo	inorgánico
volumetría	10 ⁻¹ -10 ⁻⁴	0.1-1	Pobre moderada	moderada	bajo	Inorgánico orgánico
Potenciometría	10 ⁻¹ -10 ⁻⁶	2	buena	rápida	bajo	inorgánico
Voltamperometria	10 ⁻³ -10 ⁻¹⁰	2-5	Buena	moderada	moderado	Inorgánico orgánico
espectrofotometria	10 ⁻³ -10 ⁻⁶	2	Buena moderada	Rápida moderada	Bajo moderado	Inorgánico orgánico
Espectroscopia atómica	10 ⁻³ -10 ⁻⁹	2-10	Buena	rápida	Moderado alto	Inorgánico multielemento
Cromatografía	10 ⁻³ -10 ⁻⁹	2-5	Buena	Moderado alto	Moderado alto	Orgánico multicomponentes

En la tabla se comparan diversos métodos analíticos que se describen con respecto a sensibilidad, precisión, selectividad, rapidez y costo.

7.- CÁLCULOS Y EVALUACIÓN DE LOS RESULTADOS

Después de efectuado la medición se cuenta con los datos necesarios para calcular la cantidad de cada especie presente en la muestra. Generalmente los análisis suelen efectuarse por triplicado. a base de cálculos de las mediciones se hace en función de:

- A la muestra exactamente medida y



■La medición final sea por pesada, volumen o mediante el uso de un instrumento adecuado que arroja un resultado en una unidad adecuada.

Una vez obtenidos los resultados se debe indicar la confiabilidad que tienen; esto se lleva a cabo tomando en cuenta la exactitud del método empleando y sometiendo los datos numéricos a un tratamiento estadístico.

8.- EXPRESIÓN DE LOS RESULTADOS

Los resultados de un análisis suelen expresarse en función de conversiones existentes al tipo de muestra que se emplea, y se pueden dar en:

a) **Concentración en porcentaje**

Es frecuente expresar la concentración en términos de porcentaje (partes por cien). La composición por cien de una solución se puede expresar de distintas maneras. Las más comunes son:

$$1.- \text{Porcentaje en peso (P/ P)} = \frac{\text{masa de analito (g)} \times 100 \%}{\text{Masa de Muestra (g)}}$$

El porcentaje en peso se usa con frecuencia para expresar la concentración de reactivos acuosos comerciales, Por ejemplo, el ácido clorhídrico se vende como solución al 36 %, Lo cual significa que el reactivo contiene 36 gramos de HCl por 100 gramos de solución.

$$2.- \text{Porcentaje en volumen (v/v)} = \frac{\text{volumen de analito} \times 100 \%}{\text{Volumen de muestra}}$$

El porcentaje en volumen comúnmente se usa para especificar la concentración de una solución preparada al diluir un líquido puro con otro líquido. Por ejemplo, una solución acuosa de metanol al 5 % generalmente significa que la solución se preparó al diluir 5 ml de metanol puro con agua hasta dar 100 ml

$$3.- \text{Porcentaje peso - volumen (p/v)} = \frac{\text{masa de analito (g)} \times 100\%}{\text{Volumen de muestra (ml)}}$$



Volumen de muestra (ml)

El porcentaje peso/ volumen se emplea con frecuencia para indicar la composición de soluciones acuosas diluidas de reactivos sólidos. Por ejemplo, una solución acuosa de nitrato de plata al 5 % frecuentemente se refiere a una solución preparada mediante la solución de nitrato de plata en suficiente agua para dar 100 ml de solución.

b) Partes por millón

La concentración de soluciones muy diluidas o sustancias que contienen un analito en cantidades muy pequeñas conviene expresarla en partes por millón (ppm) Este término especifica el número de partes de un componente en un millón de partes de la mezcla a la que pertenece. Esto lo podemos expresar utilizando unidades de peso en forma similar a como expresamos el por ciento en peso:

$$\text{Concentración}_{\text{ppm}} = \frac{\text{masa de analito (g)} \times 10^6}{\text{Masa de muestra (g)}}$$

Una regla muy práctica para calcular parte por millón es recordar que para soluciones acuosas diluidas cuyas densidades son de aproximadamente 1 g/ ml, 1 ppm = 1.00 mg / L, es decir:

$$C_{\text{ppm}} = \frac{\text{masa de analito (mg)}}{\text{Volumen de muestra (L)}}$$

C) Partes por Billón

Para soluciones aun más diluidas, se emplea el sistema de partes por billón (ppb)

La ecuación anterior queda de la siguiente manera:
 $\text{ppb} = \frac{\text{masa de analito (g)} \times 10^9}{\text{Masa de muestra (g)}}$



A) En miligramos por ciento (mg/%)

A veces, se prefiere emplear la unidad de miligramos por ciento (mg/%) en vez de ppm para pequeñas concentraciones se emplean generalmente en análisis de alimentos. Esta se define como miligramos de sustancia analizada por 100 g de muestra. Se representa de la siguiente forma:

$$\text{mg} / \% = \frac{\text{masa del analito (mg)} \times 100}{\text{Peso de la muestra (g)}}$$

EXPRESIÓN DEL RESULTADO DEL ANÁLISIS DE ACUERDO AL TIPO DE MUESTRA

Los resultados de los análisis se expresan de acuerdo a ciertas normas establecidas:

- Los análisis de agua, desagües desechos industriales, muestras líquidas de concentración muy diluidas sus resultados se expresan en ppm (mg/ L)
- Los análisis de minerales se expresan al estado elemental, en formas porcentuales y con 2 cifras decimales. Ejemplo:
58.42% Calcio
- Los análisis de arcillas, cementos, rocas, cales, arenas, calizas, etc. su resultado se expresa en forma de óxidos y con dos cifras decimales: Ejemplo: 30.10 % de óxido de calcio
- Los análisis de drogas, sustancias farmacéuticas, reactivos químicos, se expresan en porcentaje del elemento o de la sustancia y con dos cifras decimales.
- El análisis de metales preciosos (oro y plata) se expresan en onzas/tonelada métrica o gramos /tonelada métrica.
- Los análisis de ciertos fluidos biológicos (sangre, orina, sudor, etc.) se expresan en porcentaje (%) del elemento o del compuesto o en gramos por mil (o/o o) o en partes por millón



o miligramos por ciento.

■En análisis de alimentos como la leche, derivados, carnes, pescados, leguminosas, frutas, cereales, aceites, grasas, etc. sus resultados se expresan en porcentaje (%) o miligramos por ciento (mg %).

■En análisis clínicos se prefieren unidades distintas en peso, para expresar la cantidad de los electrolitos principales en los fluidos biológicos como miliequivalente (meq.) de Na+, Ca+2, Cl -, K+, etc.

UNIDADES COMUNES PARA EXPRESAR CONCENTRACIÓN EN TRAZAS.

UNIDAD	ABREVIACIÓN	PESO/PESO	PESO/VOLU	VOL/VOL
partes por millón (1 ppm = 10 ⁻⁴ %)	ppm	mg / Kg. g / g	mg / l g / ml	l / l nl / ml
partes por billón (1ppb =10 ⁻⁷ %=10 ⁻³ ppm)	ppb	g / Kg. ng / g	g / l ng / ml	nl / l pl / ml
miligramos por ciento	mg %	mg / 100 g	mg / 100 ml	

pl = picolitro = 10⁻¹² litros

UNIDAD BÁSICA DE MASA

Gramo	g
Decigramo	dg = 10 ⁻¹ g
Centigramo	cg = 10 ⁻² g
Miligramo	mg = 10 ⁻³ g.
Microgramo	g = 10 ⁻⁶ g.
Nanogramo	ng = 10 ⁻⁹ g.
Picogramo	pg = 10 ⁻¹² g



UNIDAD BÁSICA DE VOLUMEN

Litro	L
Decilitro	dl = 10^{-1} L
Centilitro	cl = 10^{-2} L
Mililitro	ml = 10^{-3} L
Micro litro	l. = 10^{-6} L
Nanolitro	nl. = 10^{-9} L
Picolitro	p l = 10^{-12} L

L = litro

REACTIVOS QUÍMICOS

Los reactivos químicos que se emplean en el análisis cuantitativo deben ser de pureza comprobada porque de ellos dependen los resultados que se obtienen. El Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (En inglés NIST) clasifica a los reactivos de la siguiente manera:

A) CALIDAD TIPO PRIMARIO

Cumplen con las especificaciones de la American Chemical Society (acs) y poseen propiedades químicas deseables como alto grado de pureza, estabilidad, alto peso molecular, reacciona estequiométricamente, en forma rápida y sencilla. Además contienen cantidad conocida del componente fundamental e impurezas. Se usa para análisis volumétrico (preparación de soluciones estándar).

B) CALIDAD GRADO ANALÍTICO

Son los recomendados para efectuar análisis. La A.C.S. contiene información respecto de las condiciones máximas de pureza que se exigen a los productos químicos. Estos reactivos explican en su etiqueta, lo siguiente "Calidad R.A. cumple con las especificaciones



de A.C.S.", presentan alta pureza y cumple con las especificaciones mínimas impuestas por el comité de Reactivos Químicos de la sociedad Química Americana.

También se tiene los siguientes tipos de reactivos:

C) CALIDAD U.S.P. (UNITED STATES PHARMACOPEA)

Son aquellos que cumplen los requisitos establecidos por la farmacopea de los E.E.U.U. y fijan las cantidades máximas de impureza en los productos químicos, estas especificaciones se dirigen al control de la presencia de impurezas peligrosas para la salud y para su uso en farmacia y medicina. Se encuentra dentro de las tolerancias impuestas por la Farmacopea de los Estados Unidos de Norteamérica para contaminantes peligrosos para la salud.

D) CALIDAD QUÍMICAMENTE PURO (Q.P)

Los reactivos clasificados en esta calidad son más refinados que los técnicos, pero en algunos casos procede la comprobación de que el reactivo no contiene impurezas que pueden interferir y también puede ser necesario realizar frecuentes análisis en blanco con el reactivo.

E) CALIDAD TÉCNICA O COMERCIAL

Son de calidad indeterminada, y solo se deben utilizar en casos en los que interesa la máxima pureza. En general estos productos no encuentran aplicación en el trabajo analítico. Este grado de pureza se utiliza principalmente en los procesos industriales a gran escala y rara vez se emplea en el laboratorio analítico, puede usarse solamente para preparar soluciones limpiadoras.



PROBLEMAS

1.- Se analizó una muestra de 25 l. y se determinó su contenido de glucosa encontrándose 26.7 g. ¿Calcule la concentración de glucosa en partes por millón y miligramo por decilitro

Expresado como ppm (g / ml)

$$\frac{26.7 \text{ ug}}{25.0 \text{ ul.}} \times \frac{1 \text{ ul.}}{10^{-3} \text{ ml.}} = 1068 \text{ ug/ml}$$

$$25.0 \text{ ul.} \quad 10^{-3} \text{ ml.}$$

Expresado como mg/dl.

$$\frac{26.7 \text{ g}}{25 \text{ l}} \times \frac{10^{-6} \text{ g.}}{1 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ mg.}}{10^{-3} \text{ g.}} \times \frac{1 \text{ l}}{10^{-3} \text{ ml}} \times \frac{100 \text{ ml}}{1 \text{ dl.}} = 106.8 \text{ mg/dl}$$

2.- La concentración de cloruro se reporta como 300mg./dl. ¿Cual es la concentración en meq/l?

$$300 \frac{\text{mg}}{\text{dl.}} \times \frac{\text{dl.}}{100 \text{ ml.}} \times \frac{\text{meq}}{35.45 \text{ mg.}} = 84.83 \frac{\text{meq}}{\text{litro}}$$

3.- La concentración de calcio se reporta como 5 meq/ L. ¿Cual es la concentración en mg/dl?

$$5 \text{ meq} \times 20 \text{ mg} \times 100 \text{ ml} \times 1 \text{ litro} = 10 \text{ mg/dl}$$

$$\frac{\text{L}}{\text{meq}} \quad \frac{\text{1dl}}{100 \text{ ml}}$$

4.- Una muestra de un fluido biológico tiene una concentración de Cl⁻ de 150 meq/L si se supone que el Cl⁻ esta presente como NaCl. ¿Calcule cual es la concentración en g/l?

$$150 \frac{\text{meq}}{\text{Litro}} \times 0.05845 \frac{\text{g NaCl}}{\text{meq}} = 8.77 \text{ g litro}$$

5.- Una muestra de 200 mg de peso se analiza en ella y se encuentra 8.5 mg de agua y 40.2 mg de proteínas. Determinar el % de proteínas de la muestra en base seca y en base humedad

a) Solución en base humedad



<u>AGUA</u>	<u>PROTEÍNAS</u>
$\% = \frac{8.5 \text{ mg H}_2\text{O} \times 100}{200 \text{ mg muestra}} = 4.25\%$	$\% = \frac{40.2 \text{ mg proteínas} \times 100}{200 \text{ mg muestra}} = 20.1\%$

b) Solución en base seca

PROTEÍNAS

$$\%P = \frac{40.2 \text{ mg proteínas} \times 100}{(100 - 8.5) \text{ mg muestra seca}} = 20.99\% \text{ proteínas}$$

6.- una muestra de harina presenta 8% de humedad y 10% de proteínas. ¿Cual seria el % de proteínas en una muestra seca?

$$\% \text{ proteínas} = \frac{10 \% \text{ proteínas} \times 100\%}{(100 - 8) \%} = 10.87\%$$

7.- Un alimento se analiza en base humedad y arroja el resultado de 14.57 % de proteína y 10.4 % de H₂O. Calcúlese el % de proteína en base seca.

$$x = \% \text{ de proteína} = \frac{14.57 \% \text{ proteínas} \times 100\%}{(100 - 10.4) \%} = 16.26\%$$

8.- Una sustancia de 500 mg. de peso se sometió a análisis y se encontró que presenta 15mg. de agua y 80mg. de R₂O₃ (óxidos combinados). Determinar el % de agua y el % de R₂O₃ en base seca y en base húmeda.

<u>Cálculo en base húmeda (agua)</u>	<u>Cálculo de R₂O₃</u>
$\% \text{H}_2\text{O} = \frac{15 \text{ mg H}_2\text{O} \times 100\%}{500 \text{ mg MP}} = 3.00\%$	$\% \text{R}_2\text{O}_3 = \frac{80 \text{ mg R}_2\text{O}_3 \times 100}{500 \text{ mg MP}} = 16.00\%$

b) Solución en base seca

Cálculo de R₂O₃:

$$\% = \frac{80 \text{ mg} \cdot \text{R}_2\text{O}_3 \times 100}{(100 - 3.00) \text{ mg muestra seca}} = 83.67\%$$



(500 - 15) mg muestra

$$x = 16.49 \% \text{R}_2\text{O}_3.$$

9.- El análisis químico del sulfato de sodio arroja los resultados siguientes

Na_2SO_4	88.00%
NaCl	1.00%
H_2O	11.00%
	<hr/>
	100.00%

Convertir la composición centesimal del sulfato de sodio (% de sus componentes) en contenido de sustancia seca.

El contenido total de sustancia seca en el sulfato es igual a:

$$100 - 11 = 89\%$$

El porcentaje de sus componentes en base seca es:

<u>Cálculo del % Na_2SO_4</u>	<u>Cálculo del % NaCl</u>
$\% \text{Na}_2\text{SO}_4 = \frac{88 \% \text{Na}_2\text{SO}_4 \times 100}{(100 - 11) \%}$	$\% \text{NaCl} = \frac{1 \% \text{NaCl} \times 100}{(100 - 11) \%}$
$\% \text{Na}_2\text{SO}_4 = 98.88 \%$	$\% \text{NaCl} = 1.12 \% \text{NaCl}$

La composición en base seca:

Na_2SO_4	98.88%
NaCl	1.12%
	<hr/>
TOTAL	100.00%

10.- Cuál es el peso que presenta un mol de glucosa ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)



$$\frac{6 \text{ mol C} \times 12 \text{ g}}{\text{Mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} + \frac{12 \text{ mol H} \times 1 \text{ g}}{\text{mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} + \frac{6 \text{ mol O} \times 16 \text{ g}}{\text{mol C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} = 180 \text{ g/mol}$$

11.- Cuál es la molaridad de iones K^+ en una solución acuosa que contiene 63.3 ppm de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 = 329.2 \text{ g/mol}$

$$\frac{63.3 \text{ mg K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6}{\text{L}} \times \left(\frac{1 \text{ mol K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6}{329.2 \text{ g K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6} \right) \times 3 \text{ mol K}^+ = 5.77 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

VALIDACIÓN

La validación se define como el establecimiento de pruebas documentadas que aportan un alto grado de seguridad de que un proceso planificado se efectuará uniformemente en conformidad con los resultados previstos especificados

Para validar un método analítico, se requiere, un entorno de trabajo que garantice la seguridad de los resultados que se obtengan. La garantía de la calidad de los resultados obtenidos en un laboratorio analítico requiere actuar mediante procedimientos correctos, previamente establecidos, que se definen como normas correctas del laboratorio analítico.

Otra definición empleada es que la validación se puede interpretar como el proceso de definición de las necesidades analíticas y la confirmación de que el método en cuestión ha considerado capacidades consistentes con las que la aplicación requiere

Estas normas incluyen los siguientes aspectos:

- Buena organización funcional
- Personal de alto nivel de adiestramiento
- Instalaciones adecuadas y suficientes
- Métodos disponibles, actualizados y aprobados



- Equipos y aparatos apropiados, calificados y en buen estado de funcionamiento
- Procedimientos apropiados para la toma de muestras
- Utilización de reactivos apropiados y soluciones valoradas idóneas
- Utilización del material auxiliary, como material de vidrio y otros, apropiados y en perfectas condiciones para su uso
- Utilización de patrones y muestras de referencias correctas
- Verificación y supervisión de los resultados obtenidos y que sean auditables
- Adecuada información y comunicación de los resultados obtenidos
- Higiene y seguridad en el laboratorio
- Establecer políticas de autoinspección
-

TIPOS DE VALIDACIÓN

■ VALIDACIÓN PROSPECTIVA

Es la que se realiza sobre un proceso antes de que sea implementado, el cual puede darse para la fabricación de nuevos productos, cuando hay cambios fundamentales en un proceso o cuando se incorpora un equipo o Sistema para uso.

Es la validación que comúnmente se elige porque nos asegura el éxito del proceso antes de su implementación, además que se pueden elegir y controlar las variables a ensayar en el proceso.

VALIDACIÓN RETROSPECTIVA

Es la que se realiza sobre el análisis de ensayos ya elaborados, en la cual se revisa y analiza con métodos estadísticos los parámetros físicos y los resultados analíticos de por lo menos 10 a 30



consecutivos, no debiendo existir cambios en la formulación, modificaciones de equipos o instalaciones, ni cambios en el método de ensayo. El proceso se considera válido si al menos el 95 % de los resultados analíticos cumplen con las especificaciones internas y al menos el 90 % de los controles de proceso no tienen variaciones significativas.

■VALIDACIÓN SIMULTÁNEA

Es la que produce cuando es imposible completar la validación antes de la puesta en el Mercado del producto. Se da si solo ha producido un limitado número de lotes o si los lotes no se producen frecuentemente o tal vez si la fabricación se ha producido con modificaciones y las pruebas demuestran que los parámetros estén conformes.

■REVALIDACIÓN

Se realiza cuando un método validado ha sido modificado en alguno de los pasos del procedimiento establecido, o se ha variado alguno de los instrumentos, reactivos, o material empleado originalmente, y se realiza en periodos establecidos.

VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS

Es el establecimiento de la evidencia documental de que un procedimiento analítico conducirá, con alto grado de seguridad, a la obtención de resultados precisos y exactos, dentro de las especificaciones y los atributos de calidad previamente establecidos. Con la validación de métodos se demuestra que un método analítico es adecuado para la aplicación previa. Para demostrar que los resultados para una aplicación especial caen dentro de una desviación de medida definida, es preciso comprobar el método.



IMPORTANCIA

- Demuestra que los métodos son adecuados a los análisis propuestos en las condiciones descritas, ya que la validación es la herramienta que permite obtener las pruebas documentales al respecto.
- Trabaja con métodos que ofrecen confianza y seguridad en los resultados, lo cual a su vez minimiza el número de fallos y repeticiones permitiendo un importante ahorro de costos
- Trabajar con métodos validados permite no solo el conocimiento del método analítico sino también cumplir con las exigencias legales, con el fin de asegurar la calidad y eficacia del producto.

PLAN MAESTRO DE VALIDACIÓN (PVM)

La validación empieza con la planificación, esta planificación incluye prever la realización de todas las instancias de calibración, mantenimiento, capacitación, desarrollo de documentos, etc. que corresponda, antes de comenzar con las actividades de validación propiamente dichas.

El plan es el desarrollo planificado y sistemático de todas las actividades relacionadas que atañe al establecimiento en su totalidad y en el que se describe que equipos, sistemas, métodos y procedimientos habrán de validarse y cuando lo serán. En el documento deberá de especificarse la forma de presentación necesaria para cada documento de validación (IQ, OQ, PQ en el caso de equipos y sistemas, validación de procesos, validación de métodos analíticos) e indicar que tipo de información deberá reflejarse en cada momento.



El plan maestro de validación indicará también porque y cuando se efectuarán las revalidaciones, ya sea después de hacerse modificaciones o cambios en la ubicación de equipos o sistemas, cambios de los procesos o equipos usados en la fabricación, o cambios en los métodos de valoración o equipos utilizados en las pruebas. El morden en que cada parte del establecimiento será validada habrá de especificarse en el plan maestro de validación.

Su contenido es el siguiente:

- Objetivos
- Alcance
- Responsabilidades
- Cronograma de trabajo
- Actividad y/o proceso a realizar
- Tipo de validación
- Programación
- Fases

Identificación de las necesidades

Elaboración de los protocolos de validación

Realización de pruebas analíticas

Recopilación de datos

Análisis de resultados

Conclusiones

DESARROLLO DE UN MÉTODO ANALÍTICO

El desarrollo lógico de un método analítico transcurre en diferentes fases:



CARACTERÍSTICAS DE PRACTICABILIDAD

Han de evaluarse los parámetros de practicabilidad del método analítico: precisión exigible, sensibilidad deseable, grado de selectividad, tiempo, costo, tamaño de la muestra, cualificación del personal, tipo de equipo e instrumentación, condiciones de seguridad, etc.

CARACTERÍSTICAS DE IDONEIDAD

La puesta a punto del método analítico incluye desde los primeros estudios de tanteo con patrones, hasta la utilización del método en muestras reales que garanticen el buen funcionamiento del Sistema en el momento del análisis.

CARACTERÍSTICAS DE FIABILIDAD

Esta última etapa permitirá conocer las características de fiabilidad del método para su aplicación rutinaria dichas características son las que demuestran la capacidad de un método analítico para mantener a lo largo del tiempo los criterios fundamentales de validación.

PARÁMETROS DE VALIDACIÓN DE UN MÉTODO ANALÍTICO

Los parámetros analíticos considerados en validación son:

■LINEALIDAD

Es la capacidad del método para proporcionar resultados que son directamente proporcionales a la concentración del analito en la muestra dentro de un rango establecido. El rango se define como el intervalo entre la concentración superior e inferior de analito para el cual se ha demostrado la correcta precisión, exactitud, y linealidad del método descrito.



■LÍMITE DE DETECCIÓN (LOD)

Es la mínima cantidad del analito en la muestra que se puede detectar aunque no necesariamente cuantificar bajo dichas condiciones experimentales.

■LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN (LOQ)

El límite de cuantificación de dicho método es la mínima cantidad de analito presente en la muestra que se puede cuantificar, bajo las condiciones experimentales descritas, con una adecuada **precisión** y exactitud. Significa un término cuantitativo.

■SELECTIVIDAD

Capacidad de un método analítico para medir y/o identificar simultánea o separadamente los analitos de interés, de manera inequívocas, en presencia de otras sustancias químicas que pueden estar presentes en la muestra.

La selectividad de un método analítico se debería determinar antes de iniciar el estudio de cualquier otro parámetro de validación, dado que debe conocerse en que grado la respuesta del método es únicamente proporcionada por el analito, sin interferencias de otras sustancias relacionadas con el de una u otra forma. La selectividad indica el grado de ausencia de interferencias con otras especies que contiene la matriz de la muestra

■SENSIBILIDAD

La sensibilidad de un instrumento o de un método es una medida de su capacidad de diferenciar pequeñas variaciones en la concentración del analito. Dos factores limitan la sensibilidad: la



pendiente de la curva de calibrado y la reproducibilidad o precisión del Sistema de medida.

Entre dos métodos que tengan igual precisión será más sensible aquel cuya curva de calibrado tenga mayor pendiente, o si dos métodos tienen curvas de calibrado con igual pendiente, será más sensible aquel que presente la mejor precisión

■ **ROBUSTEZ**

Es la medida de su capacidad para permanecer inalterado ante pequeñas pero deliberadas variaciones en ciertos parámetros, proporcionando idea de su fiabilidad “ESTABILIDAD” durante su empleo en rutina. Es por tanto la capacidad que demuestra el procedimiento de análisis para proporcionar resultados válidos en presencia de pequeños cambios respecto de las condiciones señaladas en el método, susceptibles de producirse durante su utilización

■ **PRECISIÓN**

Expresa el grado de concordancia, coincidencia o grado de dispersión entre una serie de medidas de tomas múltiples a partir de una misma muestra homogénea, obtenidas en condiciones estipuladas. El objetivo del estudio de la precisión es conocer la variabilidad o el más o menos del método de ensayo, esta variabilidad es debida a errores aleatorios inherentes a todo método de ensayo.

Como consecuencia de la existencia de estos errores, los análisis efectuados sobre muestras idénticas, en las mismas circunstancias, no conducen generalmente a resultados idénticos, los factores susceptibles de influir sobre los resultados de ensayo no pueden ser siempre controlados (operadores, equipo instrumental, reactivos, tiempo, etc.). Este término engloba tres tipos de estudios:



■ REPETITIVIDAD

Estudia la variabilidad realizando una serie de análisis sobre la misma muestra en las mismas condiciones operativas, es decir, por un mismo analista, con los mismos aparatos, reactivos, en un mismo laboratorio y en período de tiempo corto.

Se expresa matemáticamente por el coeficiente de variación (desviación estándar relativa) de una serie de medidas, un factor de gran influencia es la concentración del analito.

■ PRECISIÓN INTERMEDIA

Estudia la variabilidad del método efectuando una serie de análisis sobre la misma muestra pero en condiciones operativas, con diferentes analistas, aparatos, días, etc. y en un mismo laboratorio.

■ REPRODUCIBILIDAD

Estudia la variabilidad del método bajo condiciones operativas diferentes y en distintos laboratorios. La reproducibilidad se determina analizando una serie de alícuotas procedentes de lotes homogéneos en diferentes laboratorios, diferentes analistas y utilizando condiciones operativas y ambientales distintas, pero siguiendo el procedimiento descrito en el método.

■ EXACTITUD

Expresa la proximidad de concordancia entre el resultado o valor que es aceptado convencionalmente como valor aceptado o verdadero y el valor experimental encontrado o determinado. No debe confundirse exactitud y precisión, la precisión está relacionada con la dispersión de una serie de mediciones, pero no da ninguna indicación de lo cerca que está del valor verdadero, hay mediciones



muy precisas, pero pocas exactas, sin embargo para que un método sea exacto se requiere un cierto grado de precisión.

EVALUACIÓN DE LOS RESULTADOS ANALÍTICOS

Es imposible realizar un análisis químico sin que los resultados estén totalmente libres de errores o incertidumbre. No obstante, se espera poder minimizarlos y estimular su magnitud con una exactitud aceptable. En consecuencia, una labor esencial, aunque a menudo difícil, del analista es la evaluación de la incertidumbre que afecta toda medición.

Cada medición está sujeta a muchas incertidumbres que, al combinarse, producen una dispersión de resultados. No es posible eliminar por completo la incertidumbre en las mediciones, de ahí que no se conoce el verdadero de una cantidad.

Sin embargo, casi siempre se puede evaluar la magnitud del error en una medición, y así, dentro de un cierto nivel de probabilidad, es posible definir los límites entre los que se puede encontrar el valor verdadero de una cantidad medida, descansa a un nivel dado de probabilidad. Tampoco es fácil determinar la exactitud y precisión de los datos experimentales, pero es imprescindible hacer estos estimados siempre que se obtengan resultados en el laboratorio, de lo contrario, los datos de precisión y exactitud se desconocen son inútiles.

DEFINICIÓN DE TÉRMINOS

Los químicos realizan ensayos de un procedimiento analítico completo analizando muestras repetidas, es decir aquellas que tienen el mismo tamaño y se someten a un análisis exactamente en la misma forma, los resultados que se obtienen rara vez son idénticos y será necesario tomar el mejor valor central del conjunto.



El valor central de un conjunto debería ser más confinable que cualquiera de los resultados individuales, y Segundo, la dispersión de los datos debería proporcionar una medida de la incertidumbre asociada al promedio. La media o mediana pueden ser como valor central de un conjunto de mediciones.

INTERVALO

Es la diferencia entre el valor observado o medido más alto y más bajo, se expresa de la siguiente manera:

$$R = O_{\text{mas alto}} - O_{\text{mas bajo}}$$

Donde:

R= rango o intervalo

O= valor observado o medido

LA MEDIA

La medida más utilizada para definir un valor central es la media. La media, Media arimética o promedio ($\bar{x}$) se refieren al valor obtenido dividiendo la suma de un grupo de mediciones por el número de resultados individuales que constituyen dicho grupo. También se define como el valor que se obtiene al dividir la suma de las mediciones repetidas o réplicas entre el número de mediciones del conjunto.

Se representa matemáticamente como:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N}$$



Donde:

X_i = representa los valores individuales de x

N = número de mediciones repetidas

LA MEDIANA

La mediana es el valor central de un conjunto de datos que han sido acomodados en orden creciente o decreciente. La mediana de un grupo de resultados es aquel valor alrededor del cual se distribuyen los otros simétricamente, siendo la mitad de ellos numéricamente mayores y la otra mitad numéricamente menores. Si el grupo consta de un número impar de mediciones, la elección de la mediana se puede hacer directamente, pero si el grupo contiene un número par de mediciones, se toma como mediana el valor medio del par de resultados centrales.

Es conveniente usar la mediana cuando un conjunto de resultados contiene un dato atípico, un dato significativamente diferente del resto de los datos del conjunto, Un dato atípico puede tener un efecto significativo cuando se calcula la media, pero no tiene efecto alguno sobre la mediana.

En casos ideales, la media y la mediana deben ser idénticas.

EJEMPLO

En un análisis se tienen los siguientes resultados calcular la media y la mediana

 No

RESULTADO



1	10.06
2	10.20
3	10.08
4	10.10

Calcular el valor medio

$$\text{Media } \bar{x} = \frac{10.06 + 10.20 + 10.08 + 10.10}{4} = 10.11$$

Como hay un número par de mediciones en el grupo, la mediana viene dada por el valor medio del par central de resultados establecidos los datos en forma creciente. En un caso ideal, deberían ser numéricamente idénticas.

<u>No</u>	<u>RESULTADO</u>
1	10.06
2	10.08
3	10.10
4	10.20

$$\text{MEDIANA} = \frac{10.10 + 10.08}{2} = 10.09$$

PRECISIÓN

La precisión es la repetibilidad entre los resultados de un conjunto de mediciones obtenidas exactamente de la misma manera. Expresa la reproductibilidad de una medida, es decir, es una medida de la concordancia entre varias medidas de la misma sustancia o propiedad y que han sido obtenidos exactamente de la misma forma.



Existen tres términos utilizados para describir la precisión de los datos de un conjunto de réplicas:

- La desviación estándar
- La varianza
- Coeficiente de variación

Las cuales son una medida de cuánto se aleja un resultado individual de la media, lo que se llama desviación de la media.

La reproducibilidad de una medida se expresa por su desviación, D, que es la diferencia entre un valor medido o observado (O), y el valor medio, (M), de todas las medidas.

$$D = | O - M |$$

Las barras verticales significan que se toma la diferencia sin tener en cuenta su signo. Esta definición se refiere a la desviación absoluta.

EJEMPLO

No muestra RESULTADO %

24.39

24.20

24.28

$$\text{Valor medio} = \frac{24.39 + 24.20 + 24.28}{3} = 24.29$$

Cálculo de la desviación (D):

No muestra	<u>O</u>	<u>M</u>	=	D
1	24.39	24.29		0.10
2	24.20	24.29		0.09
3	<u>24.28</u>	24.29		<u>0.01</u>



MEDIA (M) 24.29

0.07 (desviación media)

Se puede interpretar como resultado del análisis el valor $24.29 \pm 0.07\%$

DESVIACIÓN RELATIVA

La precisión se puede expresar también en términos relativos, como desvío medio por ciento o como desvío medio en partes por mil.

En el ejemplo anterior se tiene lo siguiente:

$$d_{\text{media}} = \frac{0.07 \times 100}{24.29} = 0.29 \%$$

$$d_{\text{media}} = \frac{0.07 \times 1000}{24.29} = 2.9 \text{ partes por mil}$$

EXACTITUD

La exactitud indica la cercanía que existe entre un valor medido y el valor real o aceptado; para expresar la exactitud. La exactitud denota el grado de coincidencia del resultado de una medición con el valor aceptado de la misma, y se expresa en función del error. El término exactitud indica que tan cercana está una medición de su valor verdadero o aceptado.

En muy pocos casos se conoce el valor verdadero de una cantidad, la cantidad generalmente tomada como valor verdadero es en realidad el valor más probable, obtenido por aplicación de los métodos estadísticos a la evaluación de los datos obtenidos por medidas cuidadosas repetidas.

La exactitud se expresa en términos de error absoluto o error relativo. La exactitud implica una comparación con el valor



verdadero, o aceptado como tal, mientras que, en contraste, la precisión compara un resultado con el mejor valor (media o mediana) de un grupo de varios de ellos, obtenidos del mismo modo. **Error absoluto**, es la diferencia entre un valor observado o medido, O, y el valor verdadero.

Se representa por:

$$E = O - A$$

Donde:

E = error absoluto

O = valor observado o medido

A = Valor verdadero o aceptado

EJEMPLO:

Calcular el error en los siguientes valores medidos, si el valor aceptado es de 501 ml.

Valores observados (O)	-	A	= error (O - A)
501		501	= 0
496		501	= - 5
503		501	= + 2
500		501	= - 1

En estos casos se conserva el signo del error para indicar si éste es por exceso o por defecto, el signo negativo indica que el resultado experimental es menor que el valor aceptado. y si es positivo indica que el valor es mayor que el valor verdadero.

El error relativo Er, se expresa en porcentaje o en partes por mil, se calcula con la siguiente relación:



$$Er = \frac{O-A}{A} \times 100$$

EJEMPLO

Calcular el error relativo de los datos anteriores:

$$\text{Error relativo} = \frac{501 - 501}{501} \times 100 = 0.00\%$$

$$\text{Error relativo} = \frac{496 - 501}{501} \times 100 = -0.99\%$$

$$\text{Error relativo} = \frac{496 - 501}{501} \times 1000 = -9.9 \text{ partes por mil}$$

Se puede determinar la precisión simplemente haciendo mediciones de las muestras replica. La exactitud puede resultar más difícil de determinar dado que, generalmente, el valor esperado es desconocido. En lugar del valor esperado, se sugiere emplear un valor aceptado.

CLASIFICACIÓN DE LOS ERRORES

ERRORES DETERMINADOS O SISTEMÁTICOS

Los errores determinados son los que pueden ser evitados o corregidos después de determinada su magnitud. Si en el análisis de muestras repetidas aparece un error del mismo signo y magnitud, este error no se pone de manifiesto en forma de falta de precisión.

Los errores sistemáticos tienen un valor definitivo, una causa asignable, y son de la misma magnitud para un conjunto de mediciones de las réplicas analizadas de la misma manera. Este tipo de errores llevan a sesgos en los resultados de medición (mide el error sistemático asociado a un análisis)



Llamado también error sistemático es aquellos que pueden atribuirse a causas, si no de un modo efectivo, por lo menos al principio, son errores que pueden ser evitados o corregidos después de determinada su magnitud.

Ocasiona que la media de una serie de datos sea distinta del valor aceptado, es muy común que este error ocasione que todos resultados de una serie de mediciones repetidas sean altos o sean bajos, influyen en la exactitud de los resultados.

Las causas de error determinado se pueden clasificar de la siguiente manera:

ERRORES PERSONALES

En la mayor de los casos en que aparece un gran error en los resultados obtenidos por un método de análisis firmemente establecido, la causa reside en el propio experimentador, son el resultado de la falta de cuidado, la falta de atención o por limitaciones personales del analista. Este se puede equivocar en:

- Anotar el valor correcto de una pesada
- Incurrir a veces en errores de manipulación, por ejemplo, trasvasar un material de un recipiente a otro, o contaminar la muestra.
- No saber añadir la cantidad adecuada de reactivo necesario en el transcurso de un análisis
- Error de PREJUICIO, que consiste en una tendencia natural del operador a escoger aquel valor que le es favorable, la honestidad es esencial para conseguir resultados analíticos que tengan alguna significación.

ERRORES INSTRUMENTALES



Son el resultado de un comportamiento instrumental no ideal, debido a calibraciones mal hechas o debidas al uso en condiciones inapropiadas de equipos e instrumentos.

Todos los aparatos para medir son una Fuente potencial de errors sistemáticos, por ejemplo, las pipetas, buretas, y los matraces volumétricos pueden entregar o retener volúmenes ligeramente distintos de los que indican su graduación.

Estas diferencias se pueden deber a diversos factores como, por ejemplo, deformación de las paredes de los recipientes por el calentamiento excesivo para secarlos, también pueden haber errores al usar recipientes sucios o mal calibrados por defecto de fabricación.

Los aparatos electrónicos también están sujetos a errores sistemáticos instrumentales que provienen de diversas fuentes. Por ejemplo, disminución del voltaje que se suministra a un instrumento, fallas cuando no hay un buen contacto electric u otros defectos.

ERRORES DEL MÉTODO

Son el resultado del comportamiento físico o Químico poco ideal de los reactivos y reacciones sobre los que se basa un análisis. Estos errores ocurren por la lentitud de algunas reacciones, por reacciones incompletas, por la inestabilidad de algunas especies químicas, por reacciones secundarias que interfieren la medición final, etc.

Los métodos analíticos están sujetos a limitaciones, estas dan lugar a errores que deben atribuirse al propio método. Por ejemplo, para alcanzar el punto final en una titulación se agrega un exceso del titulante lo que genera un error inherente al método.

Estos errores son los más difíciles de identificar y corregir.



ERRORES INDETERMINADOS O ALEATORIOS

Estos errores nunca son eliminados totalmente y suelen ser la fuente de incertidumbre en una determinación, son causados por las variables incontrolables que acompañan a cada medición

Aun después de tener en cuenta todos los errores determinados que se conozcan siguen existiendo pequeñas variaciones, cuyas causas, magnitudes y signo no pueden predecirse ni calcularse, estos errores indeterminados siguen la ley de probabilidad y constituyen errores fortuitos (al azar)

RECHAZO DE UN RESULTADO

En una serie de medidas puede suceder que un valor presente una desviación considerablemente mayor que los demás. , entonces se tiene que determinar si el valor es o no válido. Si se conoce la causa de la desviación anormal, el resultado no debe incluirse en la serie.

Con frecuencia, se desconoce la causa de las desviaciones anormalmente altas. Pueden aplicarse entonces varias reglas para decidir si los valores correspondientes pueden aceptarse o deben ser rechazados.

Existen diversos métodos para mejorar y verificar la veracidad de un análisis. El valor medio de varios análisis repetidos es más veraz que uno o unos pocos análisis; un analista no puede confiar en los resultados de una sola determinación.

Las reglas que permiten aceptar o rechazar un dato medido son

LA REGLA 4 d

CAMPO DE APLICACIÓN

Exige disponer de una serie de cuatro o más resultados o valores



MÉTODO

Cuando aparece un valor que difiere mucho de los demás, se desprecia este valor dudoso, se calcula el desvío medio de los miembros restantes del grupo con respecto al valor medio de los mismos.

CRITERIO

Si la desviación del valor en observación respecto a la media de los otros valores es mayor de cuatro veces la desviación media, dicho valor debe rechazarse definitivamente; en caso contrario, debe conservarse y volver a calcular una nueva media y desviación media teniéndolo en cuenta. Para decidir si debe rechazarse algún valor se colocan las medidas por orden de sus valores crecientes y se describen después las diferencias entre valores vecinos. Normalmente, el valor rechazable será el más alto o el más bajo de la serie.

EJEMPLO

En una medición se tiene los siguientes resultados:

No	Valores observados /O/
----	------------------------

1	501
---	-----

2	496
---	-----

3	503
---	-----

4	490
---	-----

5	<u>500</u>
---	------------

$\Sigma \text{ } \cancel{2490} = 498$

5



MEDIA (M) 498

Cálculo de la desviación

Valores observados /O/ - M = desviación

501	498	3
496	498	2
503	498	5
490	498	8
500	498	2

El valor rechazable o considerado dudoso o sospechoso es el que presenta mayo desviación, es decir, 490.

Valores observados /O/ - M = desviación

<u>valor dudoso</u>	<u>490</u>	<u>500</u>	<u>10</u>
	496	500	4
	500	500	0
	501	500	1
	<u>503</u>	<u>500</u>	<u>3</u>
Valor medio	500	desviación media	2

La desviación que presenta el valor dudoso es 10 y este valor es cuatro veces 2 de la desviación media de los demás valores. Por tanto, se debe rechazar el valor de 490.

EL CRITERIO Q

Esta prueba estadística es simple y muy ampliamente utilizada. Es estadisticamente correcta y es sencillo de aplicar. Cuando la prueba Q



exige que se descarte un resultado, existe una confianza elevada (90%) de que el resultado sospechoso estuvo sujeto en realidad a algún error en especial.

CAMPO DE APLICACIÓN

Se aplica a grupos de tres o más resultados

MÉTODO

La prueba Q se aplica como sigue:

- 1.- Calcular el rango de los resultados
- 2.- Encontrar la diferencia entre el resultado sospechoso y su vecino más cercano
- 3.- Dividir la diferencia obtenida en el paso 2 entre el rango del paso 1 para obtener el coeficiente de descartación Q
- 4.- Consultar una table de valores Q. Si el valor calculado de Q es mayor que el valor de la tabla, el resultado se puede descartar con un 90% de confianza de que en realidad estuvo sujeto a algún factor que no actuó sobre los otros resultados.

$$Q_{\text{calculada}} = \text{divergencia} = \frac{\text{valor}_{\text{sospechoso}} - \text{valor}_{\text{mas cercano}}}{\text{Recorrido o rango} \quad \text{valor}_{\text{mayor}} - \text{valor}_{\text{menor}}}$$

TABLA DE VALORES DEL COEFICIENTE DE DESCARTACIÓN Q

Número deObservaciones	Q (nivel de confianza 90%)
3	0.94
4	0.76
5	0.64



6	0.56
7	0.51
8	0.47
9	0.44
10	0.41

EJEMPLO

Se tiene los siguientes resultados en una medición: 12.53, 12.56, 12.47, 12.67, y 12.48, calcular si se rechaza algún dato.

El resultado que más se dispersa es 12.67 y es un valor sospechoso de ser eliminado. Emplear el test Q.

Se ordena los valores en forma creciente:

12.47, 12.48, 12.53, 12.56, 12.67

La divergencia es= valor sospechoso – valor mas cercano = $12.67 - 12.56$

Rango= valor mayor – valor menor = $12.67 - 12.47$

$$Q = \frac{12.67 - 12.56}{12.67 - 12.47} = \frac{0.11}{0.20} = 0.55$$

El valor de Q calculada 0.55 se compara con el Q tabulada 0.64 (quinta observación) y se tiene que Q calculada (0.55) es menor que el Q tabulada (0.64), por lo que el valor sospechoso no se rechaza.





CAPÍTULO III

SOLUCIONES

La mayoría de las reacciones que se realizan en el análisis químico se verifican teniendo a los reactantes al estado de solución y en general en medio acuosos, decir, que el disolvente es agua. Una solución es una dispersión molecular o iónica de una o varias sustancias (solutos) en el seno de otra (solvente), en la cual no ocurre sedimentación, en una relación que varía dentro de ciertos límites.

Los análisis químicos se realizan normalmente con reactivos químicos al estado de **soluciones** porque permiten trabajar con sustancias en un estado homogéneo, rápido y controlado. Aquí se señala las razones principales:

- **Homogeneidad**

En una solución, los componentes en la muestra y reactivos están distribuidos de manera uniforme, lo que asegura que cualquier muestra tomada sea representativa.

- **Precisión en la concentración**

Es más fácil medir y ajustar la cantidad de soluto en un volumen de solvente, lo que permite preparar soluciones con concentraciones exactas para los experimentos.

- **Reacciones**

Muchas reacciones químicas ocurren más rápido y de manera más completa en fase líquida, porque las moléculas tienen mayor movilidad que en estado sólido.



▪ **Mediciones reproducibles** Las técnicas analíticas (como titulación, espectrofotometría, cromatografía) requieren soluciones para obtener resultados confiables, reproducibles y comparables.

▪ **Versatilidad**

Se pueden preparar soluciones de diferentes concentraciones, según la necesidad del análisis, lo que da flexibilidad al trabajo de laboratorio. Rutinariamente se trabaja con soluciones diluidas

Una solución presenta dos componentes:

A) Solutos, sustancia que se dispersa, pueden tener un o más solutos cuyas proporciones pueden variar de una disolución a otra

B) Solvente o disolvente, es el medio en el cual se disuelven los solutos y estos suelen disolverse para dar iones o moléculas en disolución.

Existen condiciones en una solución en la que no es fácil distinguir el solvente del soluto, pero se acepta que el solvente sea el componente que está en mayor proporción con respecto al otro u otros. En el caso de que en una solución los componentes estén en la misma proporción, el solvente será aquel componente que, desde el punto de vista químico, sea menos activo.

En una solución acuosa el solvente es el agua, es decir, el medio en el cual un componente o varios de solutos, se encuentran disueltos. Una solución es siempre un sistema homogéneo, ya que se pueden distinguir sus componentes por formar en sí un todo integrado en una sola fase.



TIPOS DE SOLUCIONES

Se clasifican en base a criterios que son los siguientes:

■SEGÚN EL TIPO DE SOLUTO

SOLUTO EN ESTADO LÍQUIDO

SOLUTO	SOLVENTE	EJEMPLO
líquido	líquido	Glicerina o alcohol en agua
líquido	sólido	Benceno en yodo sólido
líquido	gas	Vapor de agua en el aire

SOLUTO EN ESTADO DE GAS

SOLUTO	SOLVENTE	EJEMPLO
gas	gas	Hirtógeno disuelto en esponja de paladio
gas	sólido	Los gases componentes del aire
gas	líquido	Ácido clorhídrico en agua

SOLUTO EN ESTADO SÓLIDO

SOLUTO	SOLVENTE	EJEMPLO
sólido	sólido	Las aleaciones
sólido	líquido	Sales solubles an agua
sólido	gas	Partículas sólidas al tamaño molecular en el aire

SEGÚN LA CANTIDAD DE SOLUTO

La clasificación de las soluciones según la cantidad de soluto se hace en función de la proporción de soluto respecto al solvente.

La Clasificación es:



▪Solución diluida

Contiene poca proporción de soluto en comparación con el solvente, contiene poca cantidad de soluto. Ejemplo: un vaso de agua con unas gotas de jugo de limón.

▪Solución concentrada

Contiene una cantidad relativamente alta de soluto respecto al solvente presenta elevado contenido de soluto. Ejemplo: jugo de naranja natural sin añadir agua.

▪Solución saturada

Cuando se llega a la máxima cantidad de soluto capaz de disolverse Contiene la máxima cantidad de soluto que el solvente puede disolver a una temperatura dada. Ejemplo: agua con azúcar hasta que ya no se disuelve más.

▪Solución sobresaturada

Se disuelve más soluto sobrepasando la condición de saturación por elevación de la temperatura. Contiene más soluto del que normalmente puede disolver el solvente en condiciones normales. Se logra calentando la solución y luego enfriándola con el exceso de soluto aún disuelto. Ejemplo: algunas soluciones de sales usadas en experimentos de cristalización.

SEGÚN LA DIVISIÓN DEL SOLUTO

▪IÓNICA

Cuando se disocia en forma de iones (cationes y aniones), forma soluciones electrolíticas, por ejemplo, sales, ácidos, bases.



Presenta como propiedad transportar la corriente eléctrica, la conductividad eléctrica en estas soluciones es alta, porque los iones y negativos se mueven libremente en el disolvente

Ejemplos:

Cloruro de sodio (NaCl) en agua → se disocia en Na^+ y Cl^- .

Ácido clorhídrico (HCl) en agua → se disocia en H^+ y Cl^- .

Aplicaciones: baterías, galvanoplastia, procesos de electrólisis, sensores químicos.

■MOLECULAR

Cuando se disocia en moléculas, pero no se disocian en iones. La conductividad eléctrica es prácticamente nula, porque no hay partículas cargadas que transporten corriente.

Ejemplos:

Azúcar disuelta en agua.

Alcohol etílico en agua.

CARACTERÍSTICAS DE LAS SOLUCIONES IÓNICAS

■Disociación en iones

El soluto iónico, por ejemplo, NaCl, se ioniza en cationes (Na^+) y aniones (Cl^-) al disolverse en un solvente polar como el agua.

■Conductividad eléctrica

Dependen del número y naturaleza de las partículas que se encuentran en la solución y de los tipos de enlaces que se presentan en las partículas del soluto. Según esto, los solutos pueden ser electrólitos y no electrólitos.



Los electrólitos son aquellas sustancias que, al estar en solución acuosa, conducen la corriente eléctrica. Los solutos no electrólitos son aquellos que en solución acuosa no producen partículas con carga eléctrica.

Debido a la movilidad de los iones disociados positivos y negativos, estas soluciones conducen corriente eléctrica, a diferencia de las soluciones moleculares como el azúcar en agua, los iones conducen la corriente eléctrica en función del tipo de electrólito

■ **Hidratación/Solvatación**

Los iones tanto positivo como negativo, quedan rodeados por moléculas de solvente (agua que presenta polaridad), estabilizando la solución.

■ **Efectos coligativos intensificados**

Son aquellas propiedades físicas que solamente dependen del número de partículas de soluto presentes en la solución. Estas propiedades son:

■ **Descenso del punto de congelación**

Más pronunciado porque cada molécula de soluto genera varios iones.

■ **Elevación del punto de ebullición**

Requiere más energía para que el solvente hierva.

■ **Presión osmótica elevada**

Fundamental en procesos biológicos como la regulación celular.



■Interacciones electrostáticas

Los iones modifican la estructura del solvente, afectando propiedades físicas y químicas.

Hay otras propiedades físicas de las soluciones que dependen de la naturaleza de las partículas del soluto y son: viscosidad, tensión superficial y densidad

FACTORES QUE AFECTAN LA CONDUCTIVIDAD

■Concentración del soluto

a mayor número de iones, mayor conductividad.

■Naturaleza del soluto

los compuestos iónicos fuertes (como NaCl) se disocian completamente, mientras que los electrolitos débiles (como ácido acético) lo hacen parcialmente.

■Temperatura

al aumentar la temperatura, la movilidad de los iones crece y la conductividad mejora.

■Tipo de disolvente

El agua es el mejor disolvente para electrolitos, por su alta constante dieléctrica.

PROPIEDADES DE LAS SOLUCIONES

■Homogeneidad

la composición es uniforme en toda la mezcla; no se distinguen las partes a simple vista.



■ **Estabilidad**

las partículas del soluto no se sedimentan con el tiempo, permanecen distribuidas en el disolvente.

■ **Tamaño de partículas**

las partículas del soluto son muy pequeñas (menores a 1 nm), lo que permite que no se vean ni se filtren fácilmente.

■ **Propiedades físicas modificadas**

la solución puede presentar cambios en propiedades como el punto de ebullición, el punto de congelación o la presión de vapor respecto al disolvente puro.

■ **Concentración definida**

se puede expresar la cantidad de soluto disuelto en el disolvente mediante unidades como molaridad, porcentaje en masa o fracción molar.

■ **Transparencia muchas soluciones son transparentes**

aunque pueden tener color si el soluto lo aporta (por ejemplo, el sulfato de cobre en agua)

CONCENTRACIÓN

La concentración de una solución se puede expresar cualitativa o cuantitativamente. Se emplean los términos diluida y concentrada para describir una solución de forma cualitativa, una solución con una concentración baja de soluto se describe como diluida; una con una concentración elevada se describe como concentrada.

La concentración de una solución es la relación que existe entre una cantidad definida de un soluto disuelta en una determinada



cantidad de solvente. Esta relación puede expresarse en unidades físicas o químicas. En el laboratorio y en la industria, se utilizan básicamente las siguientes expresiones:

Las unidades físicas establecen la composición de una solución en términos del peso de soluto que está en un determinado peso o volumen de solvente. (Peso de soluto por unidad de peso o de volumen de solvente. Por ejemplo, 30 g de sulfato de cobre en 500 g de agua.

En porcentaje, ya sea en peso o volumen de soluto, referido a 100 partes en peso o volumen de solución. Esta relación de concentración expresada matemáticamente es:

$$\% = \frac{a_1}{a_1 + a_2} 100 = \frac{a_1}{b} 100$$

$$a_1 + a_2 = b$$

a_1 = cantidad de soluto o masa de la sustancia disuelta

a_2 = cantidad de disolvente o masa de disolvente

b = cantidad de solución

Se puede expresar de los siguientes modos:

■ **Porcentaje en peso (% , P/P)**

indica el número de gramos de soluto disuelto en 100 g de solución, por ejemplo, una solución de 10% de NaCl indica 10 g de NaCl en 100 g de solución , es decir, 10 de sal más 90 g de agua.

■ **Porcentaje Peso/volumen (%P/V)**

indica el número de gramos de soluto por 100 ml de solución, es decir, en el ejemplo anterior 10 de cloruro de sodio en 100 mililitros de solución.



■ **Porcentaje Volumen /volumen (%V/V)**

Indica el número de mililitro de soluto en 100 ml de solución.

En unidades químicas, para expresar la concentración de una solución está supeditado a la forma de indicar los valores del soluto que se encuentra en una cantidad definida de solvente o el aforamiento a un volumen determinado de solución, estas unidades tienen la ventaja que son directamente aplicables a las interpretaciones cuantitativas de las soluciones y a las reacciones químicas que se verifiquen entre estas.

Las formas químicas son:

- Molaridad
- Normalidad
- Molalidad
- Formalidad

TIPOS DE SOLUCIONES

Los químicos expresan las concentraciones de las soluciones de varias maneras, algunas más útiles que otras en los cálculos cuantitativos.

Las unidades de concentración que se utilizan con más frecuencia en los análisis volumétricos son la molaridad y la normalidad y en menor incidencia las soluciones empíricas. El término por ciento en pesos se emplea comúnmente para expresar la concentración aproximada de los reactivos de laboratorio.



■SOLUCIONES MOLARES

El concepto de mol es útil para expresar concentraciones de soluciones, especialmente en análisis químico, donde es necesario conocer las relaciones volumétricas en las que reaccionarán soluciones de diferentes sustancias. Una solución uno molar se define como la que contiene un mol de sustancia en cada litro de esa solución. Ésta se prepara disolviendo un mol de la sustancia en el solvente y diluyendo hasta un volumen final de un litro en un matraz volumétrico, o bien se puede disolver una fracción o un múltiplo del mol y diluirlo hasta la fracción o múltiplo de litro correspondiente (por ejemplo, 0.01 mol en 10 ml).

La concentración molar de la solución de la especie química X es el número de moles de esta especie que está contenido en un litro de la solución. La unidad de concentración molar es la molaridad (M), la cual tiene dimensiones de mol / litro. Se expresa de la siguiente manera:

$$M = \frac{\text{Nº MOLES DE SOLUTO}}{\text{VOLUMEN DE SOLUCIÓN EN LITROS}} = \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

También se puede expresar de la manera siguiente:

$$M = \frac{\text{Milimoles de soluto}}{\text{Mililitros de solución}} = \frac{\text{mmol}}{\text{ml}}$$

Para efectuar cálculos en análisis volumétrico se debe manipular expresiones en las cuales aparezcan moles y soluciones molares. El litro es una unidad poco práctica para las cantidades relativamente pequeñas que se encuentran en las titulaciones, por lo que normalmente se trabaja con mililitros.

Los cálculos de molaridad exigen un conocimiento de la estequiometría de las reacciones, es decir, la relación en la que reaccionan las sustancias.



Los químicos usan algunas veces el término formalidad (F) para soluciones de sales iónicas que no existen como moléculas en estado sólido ni en solución. La formalidad es numéricamente igual a la molaridad.

Otra unidad de concentración es la Molalidad (m), una solución es uno molal cuando contiene un mol por 1000 g de disolvente.

MOL: Un mol es el peso de la fórmula de una sustancia, expresado en gramos

$$\text{Moles} = \frac{\text{Masa de A (gramos)}}{\text{Peso de la fórmula de A (g/mol)}}$$

Peso de la fórmula de A(g/mol)

Milimol: Una milimol es el peso de la fórmula de una sustancia

$$\text{Mmoles} = \frac{\text{Masa de A (miligramos)}}{\text{Peso de la fórmula milimolar A (g/ mol)}}$$

Peso de la fórmula milimolar A (g/ mol)

$$\text{Milimoles} = \text{molaridad} \times \text{mililitros}$$

EJEMPLO

Cuántos moles y milimoles de ácido benzoico (122.1 g/ mol) están contenidos en 5 gramos de ácido puro?

Número de moles

$$5\text{g} \times \frac{1\text{mol}}{122.1\text{ g}} = 0.04095\text{ mol}$$

122.1 g

Número de milimoles

$$5\text{g} \times \frac{1\text{mmol}}{0.1221\text{ g}} = 40.95\text{mmol}$$

0.1221 g

EJEMPLO

Calcúlese la concentración molar de Etanol en una solución acuosa que contiene 5 g de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (cuyo peso molecular es de 46.07 g / mol) en 4 litros de solución



$$\frac{5\text{g C}_2\text{H}_5\text{OH}}{4\text{L}} \times \frac{1\text{mol C}_2\text{H}_5\text{OH}}{46.07\text{g}} = 0.0271 \text{ mol/L}$$

$$\text{o:}$$

$$\frac{5\text{g C}_2\text{H}_5\text{OH}}{4 \text{ L}} \times \frac{1\text{mmol C}_2\text{H}_5\text{OH}}{0.046.07 \text{ g}} = 0.0271\text{mmol/ml}$$

CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DE LAS SOLUCIONES MOLARES

▪Definición

Una solución molar indica cuántos moles de soluto están disueltos en un litro de disolvente.

▪Unidad de medida

Se expresa en **mol/L o mmol/ml** y se simboliza con la letra **M** (ejemplo: 0.5 M, 1 M, 12 M).

▪Homogeneidad

Las soluciones molares son mezclas homogéneas; el soluto y el solvente no se distinguen a simple vista.

▪Precisión

Sus reacciones guardan los principios de la estequiometría química, que permiten calcular con exactitud la cantidad de sustancia necesaria para reacciones químicas o experimentos.

▪**Facilidad de cálculo:** Se basan aplicando en la relación matemática siguiente



▪**Uso de masa molar:** Para preparar una solución molar se convierte la cantidad de soluto de gramos a moles usando su masa molar.

▪**Aplicaciones:** Se emplean en laboratorios para preparar disoluciones estándar, en educación para enseñar **conceptos de concentración, y en la industria para controlar procesos químicos.**

Ejemplo práctico

soluto	Peso molecular	molaridad	Volumen de solución	Gramos necesarios de soluto
NaCl	58.5 g	5 M	1 L	292.5 g

Esta tabla y resultado final significa que para preparar 1 litro de NaCl 5 M se deben disolver 292.5 g de la sal cloruro de sodio en agua destilada.

VENTAJAS DE TRABAJAR CON SOLUCIONES MOLARES

▪Uniformidad

Cada litro de solución contiene la misma cantidad de soluto.

▪Comparación directa

Facilita comparar la concentración de distintas soluciones (ejemplo: ácido clorhídrico 0.1 M vs. 12 M).

▪Control experimental

Garantiza que las reacciones químicas se realicen con la proporción exacta de reactivos en base a la estequiometría química de la reacción



▪Versatilidad

Se aplican en química analítica, biología, farmacia y otras esferas de la actividad industrial y de investigación

■ SOLUCIONES MOLALES

La molalidad de una solución, denotada por “m”, se define como el número de moles de soluto por kilogramo de disolvente:

$$\text{Molalidad} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{Kilogramos de disolvente}}$$

Existe una diferencia entre molaridad y molalidad, la molaridad se define en términos del volumen de solución, mientras que la molalidad se define en términos de la masa de disolvente. La molalidad de una solución dada no varía con la temperatura porque las masas no cambian con ésta. La molaridad, en cambio, si cambia con la temperatura a causa de la expansión o contracción de la solución.

▪SOLUCIONES EMPÍRICAS

Son aquellas que tienen una concentración arbitraria en relación a la aplicación específica de la solución o de las necesidades del ensayo y que valoran directamente una cantidad definida del componente de interés. Se le llaman también soluciones con título y pueden ser de dos tipos:

a) El título a partir de la sustancia patrón

Indica el número de gramos de sustancia contenido en 1 mililitro de solución patrón.

Título HCl = 0.003610 g/ml.

Significa que 1 ml. de la solución contiene 0.003610 g. de HCl.



Ejemplo

Calcular que volumen de HCl del reactivo de fábrica con concentración 36.5 % y densidad 1.15 g/ ml, se debe medir para preparar 1000 ml de una solución empírica cuyo título sea 1ml = 0.00361 g de HCl.

Cálculo de peso de HCl para un litro de solución

$$0.00361 \text{ g HCl} \times 1000 \text{ ml} = 3.61 \text{ g HCl}$$

1ml

Cálculo del volumen por medir

$$3.61 \text{ g HCl} \times \frac{100 \text{ g Reactivo fábrica}}{36.45 \text{ g HCl}} \times \frac{1 \text{ ml reactivo fábrica}}{1.15 \text{ g reactivo fábrica}} = 8.6121 \text{ ml}$$

Medir 8.6121 ml de HCl y llevar a un volumen de un litro en fiola.

b) El título a partir de la sustancia que se determina.

Indica el número de gramos de sustancia que se determina, correspondiente a 1ml. de solución patrón.

$$T \text{ H}_2\text{SO}_4 / \text{CaO} = 0.0028 \text{ g CaO/ml H}_2\text{SO}_4$$

Significa que 1mililitro de solución de H₂SO₄ reacciona con 0.0028 g. de CaO.

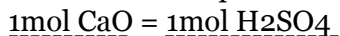
Ejemplo

Calcular que volumen de H₂SO₄ concentrado de fábrica con los datos de concentración 95 % y densidad 1.84 g / ml, se debe medir para preparar un litro de una solución cuyo título sea: 1 ml = 0.0028 g CaO.

La reacción química es:



La relación estequiométrica es:



56 g/ mol 98.08 g/ mol

Cálculo del volumen de ácido para preparar un litro de solución

$$\frac{0.0028 \text{ g CaO}}{1 \text{ ml}} \times \frac{98.08 \text{ g ácido puro}}{56 \text{ g CaO}} \times \frac{100 \text{ g reactivo fábrica}}{95 \text{ g ácido puro}} \times 1 \text{ ml reactivo fábrica} \times 1000 \text{ ml}$$

= 2.805 ml de ácido sulfúrico de fábrica. La concentración de la solución será 1 ml de la solución de H₂SO₄ reaccionará con 0.0028 g CaO.

APLICACIONES

Las soluciones molares se aplican principalmente en laboratorios químicos, biológicos, farmacéuticos, educación y procesos industriales porque permiten expresar con precisión la concentración de sustancias en reacciones químicas. Son importantes para preparar disoluciones estándar en análisis químico, realizar cálculos estequiométricos y controlar procesos científicos y tecnológicos.

■SOLUCIONES NORMALES

Aunque la molaridad se usa extensamente en química, también se usa una unidad de concentración en análisis cuantitativo que se llama normalidad (N). Una solución uno normal contiene un equivalente gramo de soluto por litro de solución.

Un equivalente representa la masa de material que da un número de avogrado de unidades reaccionantes, una unidad reaccionante es un protón o un electrón, el número de equivalentes está dado por el número de moles multiplicado por el número de unidades reaccionantes por molécula o átomo.

Una solución normal es aquella que contiene un equivalente gramo de una sustancia en un litro de solución. Se expresa como:



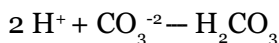
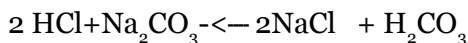
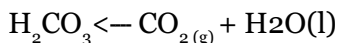
$$N = \frac{\text{Eq.}}{\text{Litro}} = \frac{\text{meq}}{\text{mililitro}}$$

Un equivalente está definido en forma tal, que un equivalente de una sustancia reaccionará con un equivalente de otra sustancia, o un miliequivalente de una sustancia que reaccionará con un miliequivalente de otra sustancia.

La definición anterior emplea el término equivalente gramo que depende de la reacción, un mismo compuesto puede tener distintos pesos equivalentes en diferentes reacciones químicas. En una reacción de neutralización el equivalente gramo es el peso del mismo que reacciona o se equivale a un ion hidrógeno reemplazable.

El peso equivalente de una base es el peso de la misma que contiene 18 gramos de un grupo hidróxido ionizable, debido a que el ion hidroxilo se equivale a un ion hidrógeno.

Las sales de bases fuertes y ácidos débiles tienen, en solución acuosa, reacción alcalina, debido a la hidrólisis. El carbonato de sodio con ácido clorhídrico reacciona de la siguiente manera:



El peso equivalente en reacciones de precipitación es el peso de la sustancia que contiene o reacciona con un átomo de un catión del ion reaccionante, por lo que el peso equivalente gramo es el peso de la misma, dividido por la valencia total del ion reaccionante.



El peso equivalente en reacciones de oxidación-reducción, el equivalente gramo de un oxidante o de un reductor se puede definir, como el peso que contiene, o reacciona con ion hidrógeno, o con el número de electrones que gana o pierde.

En el trabajo analítico es frecuente el uso de volúmenes normales fraccionados utilizando comúnmente soluciones N/10, N/20, N/100, etc.

La relación entre la normalidad y la molaridad es:

$$N = nM$$

En donde 'n' es el número de moles de ión hidrógeno, electrones o cationes monovalentes suministrados o combinados con la sustancia reaccionante.

CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DE LAS SOLUCIONES NORMALES

▪Definición

Una solución normal (N) contiene un equivalente-gramo de soluto disuelto en un litro de solución.

▪Unidad de medida

Se expresa en **Eq/L** y se simboliza con la letra **N**.

▪Dependencia del peso equivalente

El cálculo requiere conocer el **peso equivalente** del soluto, que varía según el compuesto y la reacción en la que participa.

▪Aplicaciones:

▪**Titulaciones ácido-base** permiten calcular con exactitud la concentración desconocida de una sustancia.

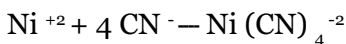
▪**Reacciones redox:** muy usadas con sales como **KMnO₄**, **CuSO₄**, **CrCl₃**, entre otras.

▪**Química analítica:** preparación de soluciones patrón para calibrar equipos.



EJEMPLO

Determinar que normalidad presenta una solución de nitrato de níquel preparada al disolver 3 gramos de níquel metálico puro en ácido nítrico y diluyendo a 500 ml. Al titular el níquel con KCN ocurre la siguiente reacción:



El peso equivalente del níquel es igual a la mitad de su peso atómico debido a que el níquel es un ión divalente. Por lo tanto:

$$\text{Peso equivalente} = \frac{58.70}{2} = 29.35 \text{ g / eq}$$

Cálculo de la normalidad

$$\frac{2 \text{g Ni}}{500 \text{ ml}} \times \frac{1 \text{ eq Ni}}{29.35 \text{ g}} \times 1000 \text{ ml} = 0.1362 \text{ eq / L}$$

ANÁLISIS DIMENSIONAL

Muchos procesos físicos y químicos se describen mediante relaciones numéricas, especialmente en análisis químico se aplican tratamientos matemáticos. El valor numérico de una medición siempre debe llevar unidades.

Multiplicar por la unidad (por uno) no modifica el valor de una expresión. Si representamos uno en forma adecuada, pueden efectuarse muchas conversiones justo “multiplicandas por uno”. Este método para efectuar cálculos recibe el nombre de análisis dimensional, método del factor unitario, los factores unitarios pueden constituirse con dos términos cualesquiera que describan cantidades o equivalentes de lo que estamos considerando. Por ejemplo, por definición, 1 pie es exactamente 12 pulgadas, que es igual a: 1 pie = 12 pulgadas



Dividiendo ambos miembros entre 1 pie obtenemos:

$$\frac{1 \text{ pie}}{1 \text{ pie}} = \frac{12 \text{ pulgadas}}{1 \text{ pie}} \text{ o } \frac{1 \text{ pie}}{1 \text{ pie}} = 12 \text{ pulgadas}$$

$$\frac{1 \text{ pie}}{1 \text{ pie}} = \frac{12 \text{ pulgadas}}{1 \text{ pie}}$$

Este factor es un factor unitario porque el numerador y el denominador describen la misma distancia.

En ciencia e ingeniería, todos los números tienen unidades, en el método dimensional o del factor unitario están constituidos por dos términos cualesquiera que describan cantidades iguales o equivalentes.

Las unidades guían nuestros cálculos paso a paso, porque todas las unidades se cancelan, salvo las del resultado deseado.

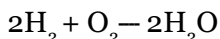
Se emplea el análisis dimensional como ayuda para resolver los problemas, se lleva las unidades en todos los cálculos, las unidades se multiplican unas por otras, se dividen unas entre otras o se cancelan. Este método ayuda a asegurar que las soluciones a los problemas tengan las unidades correctas, además, ofrece una forma sistemática de resolver muchos problemas numéricos y de revisar las soluciones para detectar posibles errores.

La clave para usar el análisis dimensional es el empleo correcto de factores de conversión para transformar una unidad en otra. Un **factor de conversión** es una fracción cuyo numerador y denominador son la misma cantidad expresada en diferentes unidades, en la resolución de un problema numérico se puede utilizar más de un factor de conversión.



ESTEQUIOMETRÍA

La estequiometría de una reacción es la relación entre el número de moles de reactivos y de productos tal como lo indica la ecuación balanceada, es la relación entre las especies químicas reaccionantes. Las reacciones químicas se representan mediante ecuaciones químicas. Por ejemplo, en la siguiente reacción se tiene:



Se interpreta como que: el signo + significa “**reacciona con**” y la **flecha** significa “**produce**”. Las fórmulas químicas que están a la izquierda de la flecha representan las sustancias de partida, llamadas reactivas. Las sustancias que se producen en la reacción, llamadas productos, aparecen a la derecha de la flecha. Los números antepuestos a las fórmulas son coeficientes.

La ecuación indica que 2 moles de hidrógeno se combinan con 1 mol de oxígeno para formar dos moles de agua.

Uno de los conceptos importantes de la estequiometría es la ley de la conservación de la masa, que indica que la masa total de los productos de una reacción química es igual a la masa total de los reactivos. Los mismos números de átomos de cada tipo están presentes antes y después de una reacción química, una ecuación química balanceada indica números iguales de átomos de cada elemento en los dos miembros de la ecuación,

La ley de la conservación y transformación de la masa, formulada por Lorenzo Lavoisier establece que: En la naturaleza nada se crea ni nada se pierde, todo se transforma. La ley de Proust señala que cuando dos o más sustancias se combinan para formar un compuesto definido lo hacen siempre en una proporción fija y determinada, la formación de un compuesto no podrá hacerse en cantidades



cualesquiera de los elementos que lo van a constituir, sino en cantidades bien precisas y constantes, cualquier exceso de ellas no participa en la reacción.

Las ecuaciones se balancean anteponiendo coeficientes a las fórmulas químicas de los reactivos y de los productos de una reacción.

Si se conoce la ecuación química y la cantidad de un reactivo consumida en la reacción se puede calcular las cantidades de otros reactivos y productos. Los coeficientes de una ecuación balanceada indican los números relativos de moles de reactivos y productos, pero cuando se trabaja con soluciones, con soluciones de concentración conocida como molaridad y normalidad, se usa la concentración y el volumen para determinar el número de moles, como moles de soluto, es decir, se aplica leyes de equivalencia química

El cálculo de relación estequiométrica y sigue el siguiente procedimiento:

1.- Escribir la ecuación química o las ecuaciones que relacionan las sustancias de interés., el problema estequiométrico se basa en una o varias reacciones químicas o en equivalencias químicas, de modo que el primer paso es escribir la ecuación o ecuaciones químicas

2.- Escribir una ecuación matemática que exprese, en términos de moles, la relación entre las sustancias de interés, a base de la ecuación química, se puede escribir directamente

una ecuación que relaciones, en moles, las cantidades de las sustancias de que se trata.

3.- Se introducen unidades dimensionales apropiadas para cada cantidad molar. El cálculo estequiométrico se conoce o se busca en



unidades de peso, o es frecuente que una sustancia que interesa esté presente en forma de iones o molécula en solución, de tal manera que la cantidad de esa sustancia se da más cómodamente en unidades de volumen.

EJEMPLO:

¿Qué masa de AgNO_3 (169.9 g/ mol) se necesita para convertir 2.33 g de Na_2CO_3 (106 g/mol) en Ag_2CO_3 ? Y que masa de Ag_2CO_3 (275.7 g/mol) se formará?

En la siguiente reacción:

EJEMPLO:

¿Qué masa de AgNO_3 (169.9 g/ mol) se necesita para convertir 2.33 g de Na_2CO_3 (106 g/mol) en Ag_2CO_3 ? Y que masa de Ag_2CO_3 (275.7 g/mol) se formará?

En la siguiente reacción:

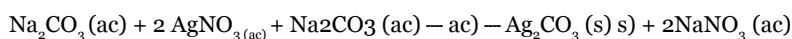
¿Qué masa de AgNO_3 (169.9 g/mol) se necesita para convertir 2.33 g de Na_2CO_3 (106 g/mol) en Ag_2CO_3 (275.7 g/mol) y que masa se formará

4.- Sustituir los datos numéricos conocidos y resolver la ecuación para hallar la cantidad deseada.

EJEMPLO:

¿Qué masa de AgNO_3 (169.9 g/ mol) se necesita para convertir 2.33 g de Na_2CO_3 (106 g/mol) en Ag_2CO_3 ? Y que masa de Ag_2CO_3 (275.7 g/mol) se formará?

En la siguiente reacción:



_____ (ac) mol _____ 2 moles

Relac factor estequiométrico = 1 mol Na_2CO_3

_____ 2 moles de AgNO_3

a) Número de moles de carbonato

Ag_2CO_3



Peso de AgNO_3

$$2.33 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 \times \frac{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}{106 \text{ g Na}_2\text{CO}_3} \times \frac{2 \text{ moles AgNO}_3}{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3} \times \frac{169.9 \text{ g AgNO}_3}{1 \text{ mol AgNO}_3} = 7.47 \text{ g AgNO}_3$$

Peso de Ag_2CO_3

$$7.47 \text{ g AgNO}_3 \times \frac{1 \text{ mol AgNO}_3}{169.9 \text{ g AgNO}_3} \times \frac{1 \text{ mol Ag}_2\text{CO}_3}{2 \text{ moles AgNO}_3} \times \frac{275.7 \text{ g Ag}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol Ag}_2\text{CO}_3} = 6.0600 \text{ g de Ag}_2\text{CO}_3$$

RELACIONES VOLUMÉTRICAS IMPORTANTES

Cuando la reacción no es 1:1 se usa un factor de conversión para igualar los moles de analito y titulante.

Las siguientes relaciones matemáticas sirven de base a los cálculos volumétricos comunes:

1. Para calcular el número de equivalentes gramo o miliequivalente gramo se utiliza la siguiente relación:

$$\text{Equivalente gramo} = \text{Normalidad} \times \text{Volumen en litros.}$$

(soluto)

Ejemplo:

Calcular el equivalente gramo que presenta una solución si tiene una normalidad de 1.5 eq/ litros y un volumen de 2 litros.

Eq

$$\text{Equivalente gramo} = 1.5 - \times 2 \text{ litros} = 3 \text{ Eq. Gramo}$$

Litro

miliequivalente gramo (meq) = Normalidad x mililitros

$$(\text{meq}) = (N) \times (\text{ml})$$

meq

$$\text{meq} = 1.5 - \times 2000 \text{ ml} = 300 \text{ meq}$$

ml



2. En el punto de equivalencia, el número de equivalentes gramo de la sustancia que se titula, es igual al número de equivalentes gramo de la solución valorada que se emplea. Si los volúmenes de las soluciones de dos sustancias A y B, que corresponden al punto de equivalencia son V_a ml y V_b ml. respectivamente, entonces, dichos volúmenes contienen el mismo número de equivalentes gramo o bien de miliequivalente gramo de A y B. Esta relación se puede emplear para calcular la dilución necesaria para preparar determinada solución a cierta concentración, a partir de otra solución más concentrada.

$$ml_a \times N_a = ml_b \times N_b$$

Se tiene que:

$$ml_a \times N_a = \text{Número de meq de A.}$$

$$ml_b \times N_b = \text{Número de meq de B.}$$

Ejemplo:

50 ml. de ácido 0.1000N se neutralizan exactamente con 40.0 ml. de base. Cuál es la normalidad de la base.

$$50 \text{ ml} \times 0.1000N = 40 \text{ ml} \times N$$

$$N_b = 0.1250 N.$$

3.- Los números de la meq de las sustancias; para el mismo tipo de reacción pueden sumarse y restarse, debido a que el meq es la unidad reaccionante.

Ejemplo:

Se mezcla 25 ml de HCl 0.0800N y 30 ml de H₂SO₄ 0.1100N calcular la normalidad de la solución.

$$\underline{ml \times N} = \underline{\text{No de meq}}$$



$$25 \times 0.080 = 2.00 \text{ meq de HCL}$$

$$\underline{30 \times 0.110 = 3.30 \text{ meq de H}_2\text{SO}_4}$$

$$\text{Total } 55 \times N = 5.3 \text{ meq de ácido}$$

$$N = \frac{5.3 \text{ meq}}{55.0 \text{ ml}} = 0.0963 \frac{\text{meq}}{\text{ml}}$$

4. El número de meq de un reactivo, multiplicado por el peso en gramos de 1 meq del mismo o de cualquier sustancia equivalente a él, es el número de gramos del reactivo (o de la sustancia equivalente).

$$\text{Ml}_a \times N_a \times \text{meq}_a = \text{gramos}_a$$

Ejemplo:

Cuántos gramos de ácido sulfúrico pueden neutralizarse con 40 ml. de una solución 0.100N de hidróxido de sodio.

$$40 \text{ ml} \times 0.100 \frac{\text{meq}}{\text{ml}} \times 0.4904 \text{g} \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{meq}} = 0.19616 \text{ g}$$

5. Los gramos de una sustancia dividida por el peso de su Meq dan el número de meq de dicha sustancia, o de cualquier otra que reaccione con ella o sea equivalente químicamente a ella.

Ejemplo:

¿Cuántos meq de base representan 0.5000 g. Ba (OH)₂?

$$\text{PE} = \frac{\text{Ba (OH)}_2}{2} = \frac{171.36}{2} = 85.68 \text{g /eq.} = 0.08568 \text{g /meq}$$

$$N^\circ \text{ meq} = \frac{\text{peso de la sustancia (g)}}{\text{peso de miliequivalente (g/meq)}}$$

$$N^\circ \text{ Meq} = \frac{0.5000 \text{ g}}{0.08568 \text{ g./meq}} = 5.836 \text{ meq de Ba (OH)}_2$$

Ejemplo:

Preparar 10000 ml. de una solución Ácido Clorhídrico N/10 a partir del reactivo de fábrica que presenta los siguientes datos:



Densidad = 1.185 g/ml.

Concentración = 36.5 % P/P

Peso Formula = 36.465 g

Calcular el volumen del reactivo de fábrica a medir

- Peso equivalente del ácido

$$PE = \frac{36.465g}{1} = 36.465 g$$

$$N/1 = 36.465 g$$

$$N/10 = 3.6465 g$$

- Cálculo con la concentración:

100 g de ácido al 36.5 % contiene 36.5 g HCL puro

$$x \longrightarrow 3.6465 g.$$

$$x = 9.99 g.$$

- Cálculo con la densidad ($d = M/V$)

$$V = \frac{9.99 g}{1.185 g/ml} = 8.4 \text{ ml. para } 1000 \text{ ml.}$$

Se mide 8.4 ml. de HCL de fábrica. se deposita en una fiola de 1000 ml. que contiene H₂O destilada, se diluye, enrasa y homogeneiza.

Empleando el método dimensional se tiene:

$$0.1 \text{ eq} \times \frac{36.465 \text{ g ácido puro}}{1 \text{ eq}} \times \frac{100 \text{ g Reactivo fábrica}}{36.5 \text{ g ácido puro}} \times \frac{1 \text{ ml reactivo fábrica}}{1.185 \text{ g reactivo fábrica}} \times 1$$

$$L = L \quad 1 \text{ eq} \quad 36.5 \text{ g ácido puro} \quad 1.185 \text{ g reactivo fábrica}$$

$$= 8.43 \text{ ml.}$$

Para preparar una solución uno molar se efectúan los siguientes cálculos:

$$0.1000 \frac{\text{mmol}}{\text{ml}} \text{ HCl} \times 0.036465 \frac{\text{g HCl}}{1 \text{ mmol}} \times \frac{100 \text{ g reactivo}}{36.5 \text{ g HCl}} \times \frac{1 \text{ ml reactivo}}{1.185 \text{ g reactivo}} \times 1000 \text{ ml} =$$

$$= 8.43 \text{ ml}$$



Ejemplo

Preparar una solución empírica de permanganto de potasio cuyo título es 1 ml. = 0.005 g. Fe para un volumen de 250 ml. a partir de una solución Stock 1 N. de KMnO_4

Cálculo del peso de hierro que corresponda a un litro de solución.

$$\frac{0.005 \text{ g Fe}}{1 \text{ ml KMnO}_4} \times 1000 \text{ ml} = 5 \text{ g Fe}$$

$$1 \text{ ml KMnO}_4$$

$$X = 5 \text{ g. Fe.}$$

Luego se determina la normalidad correspondiente:

$$\frac{1 \text{ N}}{55.85 \text{ g Fe}} \times 5 \text{ g} = 0.0895 \text{ N}$$

$$55.85 \text{ g Fe}$$

Cálculo del volumen que se debe tomar de la solución Stock de KMnO_4

$$250 \text{ ml} \times 0.0895 \text{ N.} = 1 \text{ N} \times V.$$

$$V = 22.37 \text{ ml.}$$

Se mide 22.37 ml. de la solución de KMnO_4 1N

Ejemplo

¿Cuántos ml. de agua deben añadirse a 500 ml de ácido 0.0955 N. para que la solución sea exactamente 0.0900?

Cálculo del volumen total

$$500 \text{ ml.} \times 0.0955 \text{ N.} = V \times 0.0900 \text{ N}$$

$$x = 530.55 \text{ ml de H}_2\text{O}$$

Cálculo del volumen que debe añadirse a 500 ml

$$(530.55 - 500) = 30.55 \text{ ml. de agua.}$$



Ejemplo

Se desea preparar 500 ml de una solución 0.1000 M de $K_2Cr_2O_7$ a partir de una solución 0.250 M ¿Qué volumen de solución de 0.250 M debe diluirse a 500 ml?

$$M_{\text{final}} \times \text{ml}_{\text{final}} = M_{\text{original}} \times \text{ml}_{\text{original}}$$

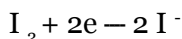
$$0.1000 \text{ M} \times 500 \text{ ml} = 0.250 \text{ M} \times \text{ml}_{\text{original}}$$

$$\text{ml}_{\text{original}} = 200 \text{ ml}$$

Ejemplo

El yodo (I_2) es un agente oxidante que en presencia de agentes reductores se reduce a ion yoduro (I^-). ¿Cuántos gramos de I_2 será necesario pesar para preparar 100 ml de una solución de 0.1000 N de I_2 ?

Se parte de la reacción siguiente:



El peso equivalente es la mitad del peso fórmula

$$\text{Peso equivalente} = \frac{\text{peso fórmula } I_2}{2}$$

$$\text{Peso equivalente} = 254 / 2 = 127 \text{ g/eq}$$



CAPÍTULO IV

EQUILIBRIO QUÍMICO

La mayoría de las reacciones que se producen en la separación y determinación de especies químicas debe hacerse rápidamente en comparación con la escala de tiempo. Hay dos razones importantes por las cuales son muy de desear las reacciones químicas rápidas.

En primer lugar, las interacciones entre ácidos y bases, reacciones que conducen a la formación de precipitados o iones complejos y procesos redox son todas reacciones rápidas, la ocurrencia de una reacción razón por la cual son de desear relenta limita el número de determinaciones que pueden hacerse en un tiempo dado o incluso impedir el uso de ese método de separación o de análisis. Además, una reacción lenta puede afectar seriamente la exactitud y precisión de una determinación dada.

La segunda razón por la cual son de desear reacciones rápidas es que este tipo de reacciones conducen casi en forma instantánea de un estado de equilibrio químico, la virtud de un estado de equilibrio es que ecuaciones rigurosas gobiernan las concentraciones (actividades) de todas las especies, reaccionantes y productos, que participan en un sistema químico.

La Mayor parte de las reacciones del análisis químico cuantitativo se verifican entre electrólitos o iones, es decir, ácidos, bases y sales, que dan iones en disolución, la teoría de la ionización de Arrhenius es útil para la interpretación de los equilibrios de los iones en disolución.



TEORÍA DE LA IONIZACIÓN

La teoría de la ionización fue fundamentada por primera vez en 1887 por el químico Svante Arrhenius, al considerar las propiedades especiales que presentan las soluciones acuosas con solutos electrólitos.

Los postulados de la teoría de la ionización son:

- a) Los cristales de compuestos iónicos consisten en estructuras ordenadas de iones y deben su estabilidad a la atracción electrostática existente entre iones de carga opuesta. En los compuestos electrovalentes que se encuentran al estado sólido, sus componentes están como iones, los cuales están simétricamente repartidos y forman retículos en el espacio, produciéndose así los cristales.

En el proceso de disolución que se verifica en un cristal formado por iones, se puede explicar aceptando que fundamentalmente se debe a la interacción de cargas eléctricas entre el solvente y los iones que integran el estado cristalino. Las moléculas de agua que tienen un momento dipolar elevado, implican que cada molécula de agua posea o presente zonas o centros de carga eléctrica opuestas, es decir, dos polos: uno de ellos con carga parcial negativa, en la zona correspondiente a la cercanía del núcleo del oxígeno, cuya electronegatividad es alta y otro con carga parcial positiva que estará en la zona de los elementos cuya electronegatividad es más baja, los dos iones hidrógenos.

Al realizarse la disolución, las moléculas de agua orientan su zona (polo negativo) hacia los iones positivos, de la misma manera su zona positiva hacia los iones negativos.



Si un cristal se pone en contacto con el agua, provoca que el agua cumpla la función de separar las posiciones fijas en el cristal y cuando la sustancia se disuelve en agua, están disociados en unidades llamadas iones. Estas soluciones se denominan

SOLUCIONES ACUOSAS.

Estos iones están cargados eléctricamente y sus disoluciones conducen la corriente eléctrica, de aquí el nombre de electrólitos. Un electrólito es una sustancia que, cuando se disuelve en agua, forma una solución que conduce la corriente eléctrica, los iones que en la electrólisis emigran hacia el ánodo (electrodo positivo) están cargados negativamente y se llaman aniones; los que emigran hacia el cátodo (electrodo negativo) están cargados positivamente y se llaman cationes. Estos pueden pertenecer a las siguientes clases:

- a) Sales, compuestos que en el estado puro son conjuntos de iones. Ejemplo, $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$, Fe^{+2} , SO_4^{-2}
- b) Ácidos, compuestos covalentes de hidrógeno que en contacto con agua dan iones hidrógeno o hidronio. Ejemplo, HCl , H_2SO_4
- c) Bases, compuestos covalentes que atraen a los protones con tal fuerza que dan iones oxidrilos en contacto con el agua. Ejemplo, KOH .

El agua es un disolvente muy eficaz para compuestos iónicos, es un disolvente polar, a pesar de que el agua es una molécula eléctricamente neutra, tiene un extremo positivo (los átomos de hidrógeno) y otro negativo (el átomo de oxígeno, o polos positivo y negativo)



Cuando se disuelve en agua una sustancia como el cloruro de sodio, se destruye la red tridimensional de iones en el sólido, y se separan los iones Na^+ y Cl^- . En la solución, cada ion Na^+ se rodea de un número de moléculas de agua con su extremo negativo orientado hacia el catión. Del mismo modo, cada ion Cl^- está rodeado de un número de moléculas de agua con sus extremos positivos orientados hacia el anión.

El proceso en el que un ion se rodea de moléculas de agua distribuidas en una forma específica se denomina **HIDRATACIÓN**. La hidratación ayuda a estabilizar los iones en solución y evita que los cationes se combinen con los aniones.

PROPIEDADES DE LAS SOLUCIONES ACUOSAS DE ELECTRÓLITOS

Las soluciones de electrolitos se caracterizan por propiedades físicas que están a su vez determinadas por la presencia de iones. Estas propiedades llamadas coligativas son:

■CONDUCTANCIA

Todas estas soluciones conducen la corriente eléctrica, con mayor o menor facilidad según la naturaleza del soluto, la concentración de la solución y la temperatura.

■PRESIÓN DE VAPOR

La presión de vapor de una solución acuosa de un electrólito no volátil a una temperatura dada, siempre es menor que la de una solución similar a un electrólito no volátil.



■ PUNTO DE EBULLICIÓN Y DE CONGELACIÓN

Como consecuencia de la disminución de la presión de vapor, el punto de ebullición de una solución acuosa que contiene un soluto no volátil es mayor que el agua pura, y el punto de congelación de cualquier solución acuosa es menor que el del agua pura. Para los no electrolitos, los puntos constantes de ebullición y de congelación molales oscilan alrededor de $0.513\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $1.87\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente.

■ PRESIÓN OSMÓTICA

La tendencia de una solución, separada del solvente puro por una membrana porosa, a diluirse por el pasaje de moléculas de solvente a través de esa membrana, se llama ÓSMOSIS. El grado de esta dilución puede medirse por la presión hidrostática, presión osmótica, desarrollada dentro de la solución, esta presión depende en magnitud de la concentración de la solución y por tanto del número de partículas de soluto presentes en una cantidad dada de solvente, las soluciones electrólíticas presentan mayor efecto osmótico que las de no electrolitos de igual molalidad por que contienen mayor cantidad de partículas por mol de solución.

TIPOS DE ELECTROLITOS

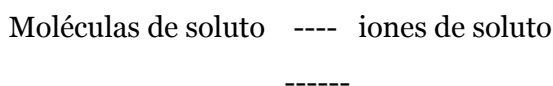
Los electrolitos se clasifican en fuertes si dan soluciones altamente conductoras y afectan a la presión de vapor, los puntos de ebullición y de congelación y la presión osmótica, en grado apreciable. Según la teoría de Debye Huckel supone que los iones fuertes en soluciones de concentración moderada están completamente disociados, ejemplos, de estos electrolitos son las sales solubles, y ácidos como nítrico, clorhídrico, sulfúrico, etc.



Los electrólitos son débiles si dan soluciones poco conductoras de la corriente y afectan escasamente a las propiedades físicas del solvente, ejemplos, de estos electrólitos son ácido acético, hidróxido de amonio, acetato de plomo, etc.

Cuantitativamente la fuerza de un electrólito puede expresarse en términos de su grado de disociación electrolítica o ionización, α , o sea en función de la fracción de sustancia que aparece en forma de iones. El grado de disociación depende de la concentración.

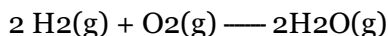
La teoría de la disociación electrolítica de Svante Arrhenius afirma que cuando un soluto se coloca en contacto con el agua se establece un equilibrio entre las moléculas del soluto y los iones en solución. Este equilibrio podría formularse así:



Para este equilibrio el grado de disociación tiene un significado real, ya que en efecto mide el grado de formación de iones.

ECUACIONES QUÍMICAS

Las reacciones químicas se representan mediante ecuación químicas. Un ejemplo es:



El signo (+) significa “REACCIONA CON” y la flecha como “PRODUCE”, las fórmulas químicas que están a la izquierda de la flecha representaban las sustancias de partida, que son llamadas reactivos. Las sustancias que se producen en la reacción, llamadas productos, aparecen a la derecha de la flecha. Los números antes de la fórmula son coeficientes.



En ninguna reacción química los átomos no se crean ni se destruyen, una ecuación química debe tener números iguales de cada elemento a cada lado de la flecha. Esto no indica que la ecuación está balanceada

REACCIONES IÓNICAS

Las reacciones que tienen lugar en solución acuosa pueden incluir moléculas, iones o ambos. Las reacciones de carácter puramente molecular, que incluyen no electrolitos, son las más comunes en el campo de la química orgánica.

Las reacciones iónicas son comunes en análisis inorgánico. Toda reacción química puede describirse mediante una ecuación, la cual debe indicar, con la mayor exactitud posible, las sustancias reaccionantes y los productos finales de la reacción. Aunque en los cursos de química elemental todavía se emplea ecuaciones en las que las sustancias que participan en la reacción se indican por fórmulas moleculares (ecuación molecular), esto solo es exacto cuando las moléculas realmente intervienen.

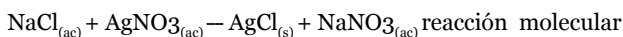
Para las reacciones en solución acuosa, este tratamiento da resultados exactos en pocos casos y no muestra que la mayoría de los cambios químicos producidos se basan en el comportamiento de los iones, para estos casos, es preferible el uso de reacciones iónicas.

Al describir una ecuación química mediante una ecuación iónica, se incluyen solamente las especies, tanto reactivos como productos, que tienen una intervención efectiva en la modificación química observada. Todos los otros iones o moléculas se omiten, ya que no contribuyen en nada a la reacción.



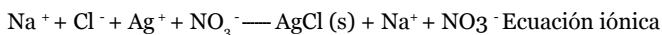
Por ejemplo:

Se tiene la siguiente reacción:

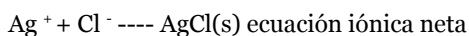


Esta ecuación se llama molecular porque las fórmulas de los compuestos están escritas como si todas las especies existieran como moléculas o entidades unitarias, esta ecuación es útil porque indica la identidad de los reactivos, esto es cloruro de sodio y nitrato de plata.

De la ecuación anterior se escribe los reactantes y productos como iones, para obtener la ecuación iónica



Se observa y elimina iones comunes en ambos miembros, como iones sodio, y iones nitratos (iones espectadores). Como los iones espectadores aparecen en ambos lados de la ecuación y no cambian en la reacción química, se pueden cancelar o eliminar y queda la ecuación iónica de la siguiente manera:



La ecuación indica sólo las especies que realmente participan en la reacción.

Al formular ecuaciones iónicas, deben observarse ciertas convenciones sobre cuales sustancias deben escribirse en forma moleculares y cuales, en forma iónica, las normas son:

- 1.- Escribir como iones todos los electrolitos fuertes solubles, por ejemplo, ácido clorhídrico (H^+ y Cl^-)
- 2.- Escribir como moléculas:



a) Todos los sólidos, ya estén inicialmente presentes como tales o se formen como precipitados en la reacción, por ejemplo, metales o no metales como Cu, Fe, S, C, sulfuros insolubles como CuS, ZnS, hidróxidos insolubles como Al(OH)₃, Cu(OH)₂, etc.

b) Todos los gases empleados en la reacción o formados como productos, por ejemplo, sulfuro de hidrógeno, como H₂S, dióxido de azufre como SO₂

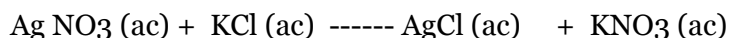
c) Todos los electrolitos débiles solubles, por ejemplo, H₂S, HCN, etc.

TIPOS DE REACCIONES QUÍMICAS

Las reacciones químicas son de dos tipos generales: aquellas en las que no se producen modificaciones en el estado de oxidación y aquellas en las que se producen tales modificaciones.

■ REACCIONES DE METÁTESIS

En las ecuaciones moleculares de muchas reacciones acuosas, los iones positivos (cationes) y los iones negativos (aniones) provocan un intercambio de iones, por ejemplo:



Las reacciones de neutralización ácido base en las que intervienen hidróxidos iónicos son un tipo de reacción de metátesis. El ion hidrógeno del ácido se combina con el oxidrilo de la base para formar H₂O, el anión del ácido y el catión de la base forma la sal.

Son las reacciones en las que no hay modificación en el estado de oxidación, se producen generalmente por eliminación del sistema, de uno o más productos, dicha eliminación se efectúa mediante la unión de iones de manera tal que se produce desprendimiento de un gas o



formación de un precipitado o de una sustancia poco ionizada. Metátesis significa en griego “trasponer”.

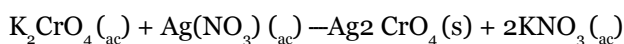
Para que una reacción de metátesis produzca un cambio neto en una solución, se deben retirar iones de la solución, estos pueden ser:

- a) la formación de un precipitado
- b) formación de un gas que escapa de la solución
- c) la formación de un electrólito débil o un no electrólito.

■ Reacciones **de precipitación**

Las reacciones de metátesis que dan por resultado la formación de un producto insoluble se denominan reacciones DE PRECIPITACIÓN. Un precipitado es un sólido insoluble que se forma por una reacción en solución.

La solubilidad de una sustancia es la cantidad de esa sustancia que se puede disolver en una cantidad dada de disolvente, por ejemplo, sólo 1.2×10^{-3} moles de yoduro de potasio se disuelve en un litro de agua a 25 °C



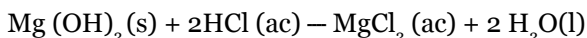
Cuando las dos soluciones se mezclan, se forma un precipitado de color naranja rojizo. Este precipitado, cromato de plata, es una sal que tiene una solubilidad muy baja en agua. En este caso la atracción entre los iones con carga opuesta en el sólido es demasiado grande para que las moléculas de agua los digregen significativamente, y la sustancia permanece en su mayor parte sin disolverse.



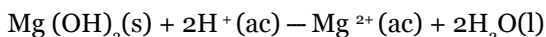
REACCIONES EN LAS QUE SE FORMA UN ELECTROLITO DÉBIL O UN NO ELECTROLITO

Los iones también interactúan para formar un electrólito débil o un no electrólito que permanece disuelto en la solución. Las reacciones de neutralización, en las que los iones H^+ y OH^- reaccionan para formar agua, son las reacciones más comunes de este tipo. Incluso los hidróxidos insolubles en agua reaccionan con ácidos. Ejemplo:

Ecuación molecular:



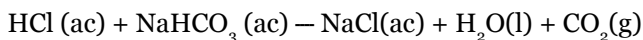
Ecuación iónica neta:



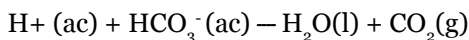
REACCIONES EN LAS QUE SE FORMA UN GAS

Hay reacciones en las que el producto de una reacción de metátesis es un gas que tiene baja solubilidad. Existen reacciones donde se forma un gas, que tiene baja solubilidad en agua. Por ejemplo, cuando se agrega ácido clorhídrico a bicarbonato de sodio ocurre la metátesis siguiente:

Ecuación molecular



Ecuación iónica

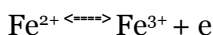


REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

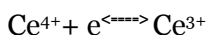
Estas son reacciones en las cuales se producen cambios en los números de oxidación, debido a la transferencia de electrones de una sustancia a otra. Un proceso que da lugar a una transferencia de electrones de un reactivo a otro se llama proceso de óxido - reducción o redox. La oxidación es el proceso en que un átomo, ión o molécula pierde uno o más electrones; y una reducción implica ganancia de uno o más electrones. No existen electrones libres en los sistemas químicos ordinarios y la pérdida de electrones de otra especie.

Un agente reductor es una sustancia que pierde uno o más electrones y en este proceso se oxida; un agente oxidante gana uno o más electrones y con ello se reduce; de otra forma, un agente oxidante se combina con electrones y por esto se reduce, mientras que un agente reductor provee electrones. Una reacción de oxidoreducción siempre involucra dos sistemas o reacciones parciales, una que proporciona los electrones y el otro que se combina con ellos. En la oxidación del hierro con el ión cérico, tenemos las dos reacciones parciales o semireacciones:

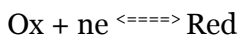
Semirreacción de oxidación de Fe^{+2} :



Semirreacción de reducción de Ce^{+4} :



Estas reacciones son reversibles y en forma general puede representarse de la siguiente manera:



Donde:

Ox: forma oxidada

Red: forma reducida

n e : número de electrones implicados en la Semireacción

El número de oxidación o estado de oxidación es un medio para llevar un registro del número de electrones asociados formalmente a un elemento en particular. Con el número de oxidación se busca señalar cuantos electrones son donados o ganados por un átomo neutro, cuando esta forma un compuesto. Para determinar el número de oxidación se debe tener en cuenta las siguientes reglas:

1. El número de oxidación de un elemento es igual a cero.
2. El número de oxidación de “H” es casi siempre +1; excepto en los hidruros metálicos en los cuales su valor es -1.
3. El número de oxidación del oxígeno, es casi siempre -2. Las únicas excepciones son los peróxidos, en los que existe una unión entre dos átomos de oxígeno y cada uno tiene un número de oxidación igual a -1. En el oxígeno gaseoso, el número de oxidación del oxígeno es igual a 0.

La suma de los números de oxidación de cada átomo en una molécula debe ser igual a la carga de esta última. Por ejemplo, en el agua (H_2O) se tiene:

$$2 \text{ hidrógeno} = 2 (+1) = +2$$

$$1 \text{ oxígeno} = -2$$

—

$$\text{Carga neta} = 0$$



BALANCEO DE ECUACIONES DE ÓXIDO REDUCCIÓN

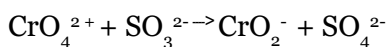
Las reglas para balancear las semireacciones son las mismas que se aplican para otro tipo de reacciones, es decir, el número de átomos de cada elemento, así como la carga neta de cada lado de la ecuación, deben ser iguales. Para balancear o ajustar una ecuación que implica oxidación y reducción, se dispone de dos métodos generales:

■ MÉTODO DEL NÚMERO DE OXIDACIÓN

En este método se asignan números de oxidación a los átomos en los reactantes y en los productos y los cambios que ocurren en estos números se atribuyen a la ganancia o pérdida de electrones. La cantidad de electrones que gana el agente oxidante se iguala a la cantidad que pierde el agente reductor, seleccionando los coeficientes adecuados para estos dos reactantes.

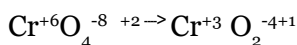
En análisis cuantitativo, la mayoría de las reacciones se efectúan en solución acuosa, es decir son reacciones iónicas de modo que además de los iones que provienen de los oxidantes y reductores, también se encuentran moléculas de H_2O , iones hidrógeno y oxidrilo (OH^-), que se pueden utilizar para ajustar las ecuaciones parciales.

Ejemplo: El ion cromato oxida al ion sulfito a sulfato y se reduce a cromito en solución alcalina de acuerdo a la siguiente reacción:

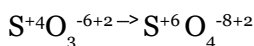


Cromato sulfito cromito sulfato

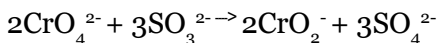
Note que el número de oxidación del cromo en el cromato cambia de +6 a +3 y gana 3 electrones:



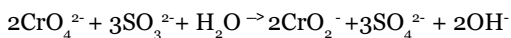
En el caso del ión sulfito el azufre cambia de +4 a +6 y pierde dos electrones:



Podemos igualar la cantidad de electrones que se ganan y se pierden tomando dos cromatos por cada tres sulfitos. La ecuación balanceada queda de la siguiente manera:



A continuación, balanceamos la carga iónica colocando dos iones hidroxilo en el lado derecho de la ecuación. La adición de una molécula de agua en el lado izquierdo completa el balanceo.



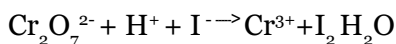
■ MÉTODO DEL IÓN ELECTRÓN

Para aplicar este método se siguen las siguientes reglas:

- Se establecen los productos de la reacción.
- Se da la ecuación parcial de reducción.
- Se da la ecuación parcial de oxidación.
- Se multiplica cada ecuación parcial por factores tales que cuando se las sume, el número de electrones que figuran en ambos miembros sean iguales y así se los pueda eliminar.
- Se suman las ecuaciones parciales y se eliminan las sustancias que aparezcan en ambos miembros de la ecuación.

EJEMPLO

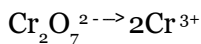
Sea la siguiente reacción química:



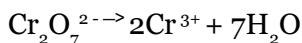
Balancear la ecuación química por el método del ion electrón.

Reducción del dicromato de potasio, por el yoduro de potasio en presencia del ácido sulfúrico diluido:

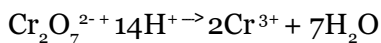
La reacción parcial de reducción o del agente oxidante es:



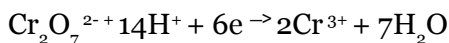
Adicione agua a la derecha para balancear el oxígeno:



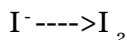
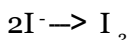
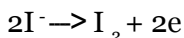
Adicione "H⁺" a la izquierda para balancear el hidrógeno:



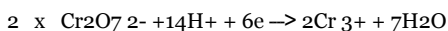
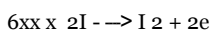
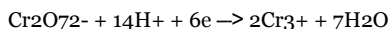
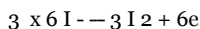
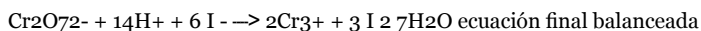
Para ajustarla eléctricamente, se deben agregar 6 electrones al miembro de la izquierda:



La reacción parcial de oxidación o del agente reductor es:



Un ion dicromato toma 6e y 2 iones yoduro 2e, por eso las dos reacciones parciales tienen lugar en la relación de 1 a 3. Multiplique la ecuación de reducción por 1 y la ecuación de oxidación por 3; súmelas para obtener la ecuación final balanceada.



REACCIONES ÁCIDO BASE

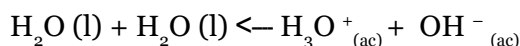
Son reacciones que involucran la participación de ácidos y bases para dar como productos de la reacción una sal y agua. Una reacción ácido-base, también llamada reacción de neutralización, Los ácidos se consideran como compuestos que en solución acuosa dan iones hidrógeno, y las bases como compuestos que en solución acuosa dan iones hidroxilo.



ÁCIDOS

Un ácido (del latín *acidus*, que significa agrio) es considerado como cualquier compuesto químico que, cuando se disuelve en agua, produce una solución con una actividad de catión hidronio mayor que el agua pura, esto es, un pH menor que 7.

Svante Arrhenius lo define como una sustancia que aumenta la concentración de catión hidronio cuando se disuelve en agua, ácido es cualquier sustancia que se ioniza parcial o completamente en agua para dar iones hidrógeno y que se asocian con el disolvente para dar iones hidronio, H_3O^+ . Esta definición parte del equilibrio de disociación del agua en hidronio e hidróxido:

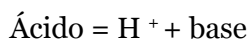


En agua pura, la mayoría de las moléculas existen como H_2O , pero un número pequeño de moléculas están constantemente disociándose y reasociándose. El agua pura es neutra con respecto a la acidez o basicidad, debido a que la concentración de iones hidróxido es siempre igual a la concentración de iones hidronio.

Los químicos generalmente escriben $\text{H}^+_{(\text{ac})}$ y se refieren al ion hidrógeno cuando describen reacciones ácido-base.

En 1923, los químicos reconocieron que las reacciones ácido –base involucran la transferencia de un protón, **un ácido de Bronsted-Lowry es una especie que dona un protón a una base y una base es cualquier sustancia que puede aceptar un protón.**

Así se puede escribir una media reacción:



El ácido y la base de una media reacción se llaman pares conjugados. Los protones libres no existen en solución, y debe haber



un aceptor de protones (base) antes de que un donador de protones (ácido) libere su protón, es decir, debe haber una combinación de dos disolventes.

Algunos ejemplos:

Ácido 1 + base 2 ---- ácido 2' base 1



En el segundo ejemplo, el ion acetato es la base conjugada del ácido acético, y el ion amonio es el ácido conjugado del amoníaco. Es evidente que una sustancia no puede actuar como ácido a menos de que esté presente una base para aceptar protones. Así los ácidos sufrirán ionización completa o parcial en disolventes básicos, como el agua, el amoníaco líquido o el etanol, dependiendo de la basicidad del disolvente y de la fortaleza del ácido, aunque, en disolventes neutros o unertes, la ionización será insignificante. Por otro lado, la ionización en el disolvente no es un requisito previo para una reacción ácido base.

Los sistemas ácido-base son diferentes de las recciones redox en que no hay un cambio en el estado de oxidación. Los ácidos pueden existir en forma de sólidos, líquidos, o gases, dependiendo de la temperatura, también pueden existir como sustancias puras o en solución.

También en 1923, Lewis introdujo la teoría electrónica de los ácidos y las bases. En la **teoría de Lewis, un ácido es una sustancia que puede aceptar un par de electrones, y una base es una sustancia que puede donar un par de electrones**. La segunda a menudo contiene un oxígeno o un



nitrógeno como donador de electrones, así sustancias que no contienen hidrógeno podrían ser incluidas como ácidos

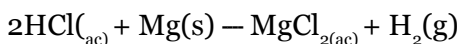
FUERZA DE LOS ÁCIDOS

La fuerza de un ácido se refiere a su habilidad o tendencia a perder un protón. Un ácido fuerte es un que se disocia completamente en agua, en otras palabras, un mol de un ácido fuerte HA se disuelve en agua produciendo un mol de H^+ y un mol de su base conjugada. En contraste, un ácido débil se disocia sólo parcialmente y, en el equilibrio, existen en la solución tanto el ácido como su base conjugada.

Algunos ejemplos de ácidos fuertes son el ácido clorhídrico, nítrico, sulfúrico, yohídrico, bromhídrico, etc. En agua, cada uno de estos se ioniza prácticamente al 100%, mientras más fuerte sea un ácido, más fácilmente pierde un protón, H^+ .

PROPIEDADES DE LOS ÁCIDOS

- Su grupo funcional es el ion hidrógeno (H^+)
- Los iones hidrógeno de un ácido son sustituibles por metales desprendiendo hidrógeno gaseoso, ejemplo:



Reaccionan con los carbonatos y bicarbonatos para producir dióxido de carbono.



- Tienen sabor agrio
- Al disolverse en agua liberan ion hidrógeno
- Enrojecen al papel azul de tornasol
- Reaccionan con las bases formando sales
- Las soluciones acuosas de los ácidos conducen la corriente eléctrica



DEFINICIÓN DE BASE

Para **Svante August Arrhenius** una base es, como una definición inicial una sustancia que en disolución acuosa aporta iones OH^- al medio. Un ejemplo es:



La teoría de Bronsted y Lowry de ácidos y bases, formulada en 1923, señala que una base es aquella sustancia capaz de aceptar un protón (H^+), esta teoría también se puede aplicar en disolventes no acuosos.

Lewis en 1923, define a una base es aquella sustancia que puede donar un par de electrones, el ión NH_3 , H_2O , etc tienen un par de electrones no enlazantes, por lo que son bases.

Las propiedades que presentan las bases según Boyle son:

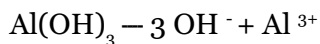
- Poseen un sabor amargo
- No reaccionan con los metales
- Sus disoluciones conducen la corriente eléctrica
- Azulean el papel de tornasol
- Reaccionan con los ácidos
- La mayoría son irritantes para la piel
- Tienen un tacto jabonoso
- Se pueden disolver en agua

FUERZA DE UNA BASE

Una base fuerte es la que se disocia completamente en el agua, es decir, aporta el máximo número de iones OH^- , el NaOH es una base fuerte, igual que el KOH , y $\text{Ba}(\text{OH})_2$.



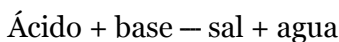
Una base débil también aporta iones OH^- al medio, pero la disociación es incompleta, está en equilibrio el número de moléculas disociadas con las que no lo están



En este caso, el hidróxido de aluminio está en equilibrio (descomponiéndose y formándose) con los iones que genera.

NEUTRALIZACIÓN ÁCIDO BASE

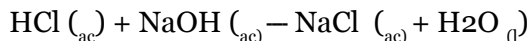
Es una reacción entre un ácido y una base, se caracterizan por la siguiente ecuación:



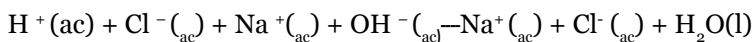
Los productos de la reacción son una sal y principalmente agua. Una sal es un compuesto iónico formado por un catión diferente del H^+ y un anión distinto del OH^- u O^{2-} . Las reacciones ácido base se pueden clasificar en cuatro categorías.

REACCIÓN ENTRE UN ÁCIDO FUERTE Y UNA BASE FUERTE

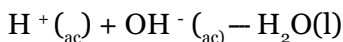
Se tiene la siguiente reacción:



El ácido y la base son electrólitos fuertes, están completamente ionizados en solución. La ecuación iónica es:



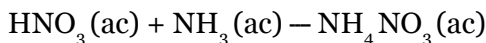
La ecuación iónica neta queda de la siguiente manera:



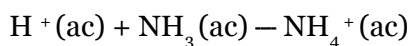
Los iones sodio y cloruro son iones espectadores.

REACCIONES ENTRE UN ÁCIDO FUERTE Y UNA BASE DÉBIL

Dada la siguiente reacción:



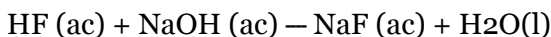
Dado que HNO_3 está ionizado por completo pero el NH_3 está predominantemente en forma no ionizada en la solución, se escribe la ecuación iónica para la reacción como



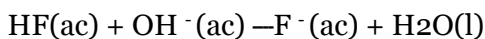
El NO_3^- es el ion espectador en esta reacción.

REACCIONES ENTRE UN ÁCIDO DÉBIL Y UNA BASE FUERTE

Se tiene la siguiente reacción:



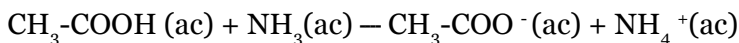
El HF es un ácido débil, y está predominantemente no ionizado, por lo que la ecuación iónica queda de la siguiente manera:



El ion espectador es el Na^+

REACCIONES ENTRE UN ÁCIDO DÉBIL Y UNA BASE DÉBIL

Dado que ni los ácidos débiles y bases débiles se encuentran apreciablemente ionizados en solución, la ecuación que representa este tipo de reacción debe escribirse en forma molecular:



Se vio que se empezó con cantidades equimolares de ácido y de base en los cuatro tipos de reacciones anteriores, entonces al final de



la reacción sólo se forma una sal y no quedan ni ácido ni base remanentes.

ANÁLISIS DIMENSIONAL

Muchos procesos físicos y químicos se describen mediante relaciones numéricas, especialmente en análisis químico se aplican tratamientos matemáticos. El valor numérico de una medición siempre debe llevar unidades.

Multiplicar por la unidad (por uno) no modifica el valor de una expresión. Si representamos uno en forma adecuada, pueden efectuarse muchas conversiones justo “multiplicando por uno”. Este método para efectuar cálculos recibe el nombre de análisis dimensional, método del factor unitario, los factores unitarios pueden constituirse con dos términos cualesquiera que describan cantidades o equivalentes de lo que estamos considerando. Por ejemplo, por definición, 1 pie es exactamente 12 pulgadas, que es igual a: 1 pie = 12 pulgadas

Dividiendo ambos miembros entre 1 pie obtenemos:

$$\frac{1 \text{ pie}}{1 \text{ pie}} = \frac{12 \text{ pulgadas}}{1 \text{ pie}} \quad \text{o} \quad 1 = \frac{12 \text{ pulgadas}}{1 \text{ pie}}$$

Este factor es un factor unitario porque el numerador y el denominador describen la misma distancia.

En ciencia e ingeniería, todos los números tienen unidades, en el método dimensional o del factor unitario están constituidos por dos términos cualesquiera que describan cantidades iguales o equivalentes.

Las unidades guían nuestros cálculos paso a paso, porque todas las unidades se cancelan, salvo las del resultado deseado.



Se emplea el análisis dimensional como ayuda para resolver los problemas, se lleva las unidades en todos los cálculos, las unidades se multiplican unas por otras, se dividen unas entre otras o se cancelan. Este método ayuda a asegurar que las soluciones a los problemas tengan las unidades correctas, además, ofrece una forma sistemática de r que se establecen son relaciones molares resolver muchos problemas numéricos y de revisar las soluciones para detectar posibles errores.

La clave para usar el análisis dimensional es el empleo correcto de factores de conversión para transformar una unidad en otra. Un factor de conversión es una fracción cuyo numerador y denominador son la misma cantidad expresada en diferentes unidades, en la resolución de un problema numérico se puede utilizar más de un factor de conversión.

estequiometría

Un concepto griego formado por los vocablos **STOICHEION** que significa “**ELEMENTO**” y **METRIE**, metría ue significa **MEDIDA**, en nuestro lenuaje se llama estequiometría. Se denomina estequiometría al vínculo numérico que se establece entre las masas de aquellos elementos que componen una sustancia. Otro concepto es a la proporción registrada en los elementos que se combinan en el desarrollo de una reacción química.

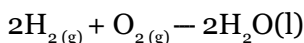
La estequiometría de una reacción es la relación entre el número de moles de reactivos y de productos tal como lo indica la ecuación balanceada, es la relación entre las especies químicas reaccionantes. Las reacciones químicas se representan mediante ecuaciones químicas.



La estequiometría es el estudio de las relaciones cuantitativas entre los reactivos y los productos en una ecuación química y se basa en la ecuación balanceada. Se señala también las relaciones entre las moléculas o elementos que conforman los reactivos de una ecuación química con los productos de dicha reacción, las relaciones que se establecen son relaciones molares entre los compuestos o elementos que conforman la ecuación química, siempre en moles, nunca en gramos.

Cuando se produce una reacción química la sustancia interviniente experimentan una transformación. Los reactivos derivan en la aparición de productos. En el proceso, de todos modos, el número de átomos no se modifica.

En la siguiente reacción se tiene:



Se interpreta como que: el signo + significa “**reacciona con**” y la **flecha** significa “**produce**”. Las fórmulas químicas que están a la izquierda de la flecha representan las sustancias de partida, llamadas reactivas. Las sustancias que se producen en la reacción, llamadas productos, aparecen a la derecha de la flecha. Los números antepuestos a las fórmulas son coeficientes.

La ecuación indica que 2 moles de hidrógeno se combinan con 1 mol de oxígeno para formar dos moles de agua.

Uno de los conceptos importantes de la estequiometría es la ley de la conservación de la masa, que indica que la masa total de los productos de una reacción química es igual a la masa total de los reactivos. Los mismos números de átomos de cada tipo están presentes antes y después de una reacción química, una ecuación química balanceada indica números iguales de átomos de cada



elemento en los dos miembros de la ecuación, La ley de la conservación y transformación de la masa, formulada por Lorenzo Lavoisier establece que: En la naturaleza nada se crea ni nada se pierde, todo se transforma.

La ley de Proust o ley de las Proporciones definidas y constantes señala que cuando dos o más sustancias se combinan para formar un compuesto definido lo hacen siempre en una proporción fija y determinada, la formación de un compuesto no podrá hacerse en cantidades cualesquiera de los elementos que lo van a constituir, sino en cantidades bien precisas y constantes, cualquier exceso de ellas no participa en la reacción.

Las ecuaciones se balancean anteponiendo coeficientes a las fórmulas químicas de los reactivos y de los productos de una reacción. Si se conoce la ecuación química y la cantidad de un reactivo consumida en la reacción se puede calcular las cantidades de otros reactivos y productos. Los coeficientes de una ecuación balanceada indican los números relativos de moles de reactivos y productos, pero cuando se trabaja con soluciones, con soluciones de concentración conocida como molaridad y normalidad, se usa la concentración y el volumen para determinar el número de moles, como moles de soluto, es decir, se aplica leyes de equivalencia química.

El cálculo de la relación estequiométrica sigue el siguiente procedimiento:

1.- Escribir la ecuación química o las ecuaciones que relacionan las sustancias de interés., el problema estequiométrico se basa en una o varias reacciones químicas o en equivalencias químicas, de modo que el primer paso es escribir la ecuación o ecuaciones químicas



2.- Escribir una ecuación matemática que exprese, en términos de moles, la relación entre las sustancias de interés, a base de la ecuación química, se puede escribir directamente una ecuación que relaciones, en moles, las cantidades de las sustancias de que se trata.

3.- Se introducen unidades dimensionales apropiadas para cada cantidad molar. El cálculo estequiométrico se conoce o se busca en unidades de peso, o es frecuente que una sustancia que interesa esté presente en forma de iones o molécula en solución, de tal manera que la cantidad de esa sustancia se da más cómodamente en unidades de volumen.

4.- Sustituir los datos numéricos conocidos y resolver la ecuación para hallar la cantidad deseada.

CÁLCULOS CON ESTEQUIOMETRÍA

Puede señalar que la estequiometría consiste en calcular, de manera cuantitativa, las relaciones que se establecen los productos y los reactivos en el marco de una reacción. Benjamin Richter la definió como el estudio de las relaciones de masa o las proporciones cuantitativas de los elementos que intervienen en una reacción.

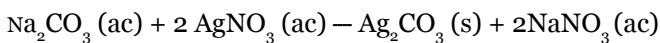
Una reacción balanceada, nos informa sobre las relaciones molares, una vez establecida la relación estequiométrica, entre reactantes y productos. Cuando se lleva a cabo una reacción química ya sea, en el laboratorio, en una fábrica, o en la naturaleza, las cantidades que se emplean pueden ser muy variadas y se conocen como las condiciones de reacción, las relaciones estequiométricas nos permitirán conocer la cantidad de producto que esperamos en las reacciones químicas, dicho de otra manera, estas relaciones nos permitirán conocer cuánto se producirá o cuanto se necesitará de una sustancia, cuando la reacción ocurre a esas condiciones.



EJEMPLO:

¿Qué masa de AgNO_3 (169.9 g/mol) se necesita para convertir 2.33 g de Na_2CO_3 (106 g/mol) en Ag_2CO_3 ? Y que masa de Ag_2CO_3 (275.7 g/mol) se formará?

En la siguiente reacción:



$$\text{Relac Factor estequiométrico} = \underline{1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3} = \underline{1 \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3}$$



Número de moles de carbonato de sodio

$$\underline{2.33 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 \times 1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3} = 0.02198 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3$$

$$\underline{106 \text{ g} \cdot 0.02198 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3}$$

Número de moles de AgNO_3

$$\underline{0.02198 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 \times 2 \text{ mol AgNO}_3} = 0.04396 \text{ mol AgNO}_3$$

$$\underline{\quad \quad \quad 1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 \quad}$$

$$\underline{\quad (c) \text{ masa de AgNO}_3 \quad}$$

$$\underline{0.04396 \text{ mol AgNO}_3 \times 169.9 \text{ g AgNO}_3} = 7.47 \text{ g AgNO}_3$$

$$\underline{\quad \quad \quad 1 \text{ mol AgNO}_3 \quad}$$

$$\underline{\text{Masa de Ag}_2\text{CO}_3 = 0.02198 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 \times 275.7 \text{ g Ag}_2\text{CO}_3} = 6.06 \text{ g Ag}_2\text{CO}_3$$

$$\underline{\quad \quad \quad \text{Mol Ag}_2\text{CO}_3 \quad}$$

O:

Peso de AgNO_3

$$2.33 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 \times 1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 \times 2 \text{ moles AgNO}_3 \times 169.9 \text{ g AgNO}_3 = 7.47 \text{ g AgNO}_3$$

$$\underline{106 \text{ g Na}_2\text{CO}_3 \quad 1 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3 \quad 1 \text{ mol AgNO}_3}$$

Peso de Ag_2CO_3

$$\underline{7.47 \text{ g AgNO}_3 \times 1 \text{ mol AgNO}_3 \times 1 \text{ mol Ag}_2\text{CO}_3 \times 275.7 \text{ g Ag}_2\text{CO}_3} = 6.06 \text{ g}$$

$$\underline{169.9 \text{ g AgNO}_3 \quad 2 \text{ moles AgNO}_3 \quad 1 \text{ mol Ag}_2\text{CO}_3}$$



REACTIVO LIMITANTE

En las reacciones químicas cuando uno de los reactivos se agota antes que los demás, la reacción se detiene tan pronto como se consume totalmente cualquiera de los reactivos, especialmente el que se encuentra en menor proporción, dejando los reactivos en exceso como sobrantes. El reactivo que se consume por completo en una reacción se denomina **REACTIVO LIMITANTE**, porque determina o limita, la cantidad de producto que se forma. Se llama reactivos en exceso a los demás reactivos.

Cuando un químico efectúa una reacción, generalmente los reactivos no están presentes en las cantidades estequiométricas exactas. Debido a que la meta de una reacción es producir la cantidad máxima de un compuesto útil a partir de las materias primas, con frecuencia se suministra un gran exceso de uno de los reactivos para asegurar que el reactivo más costoso se convierta por completo en el producto deseado. En consecuencia, una parte del reactivo sobrará al final de la reacción. El reactivo que se consume primero en una reacción se denomina reactivo limitante, ya que la máxima cantidad de producto que se forma depende de la cantidad original de este reactivo. Cuando este reactivo se consume, no se puede formar más producto. Los reactivos en exceso son los reactivos presentes en mayor cantidad que la necesaria para reaccionar con la cantidad de reactivo limitante

RENDIMIENTO TEÓRICO

La cantidad de producto que, según, los cálculos, se forma cuando reacciona todo el reactivo limitante se llama rendimiento teórico. La cantidad de producto que realmente se obtiene en una reacción se



denomina rendimiento real, el rendimiento real o experimental es casi siempre menor que el rendimiento teórico.

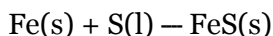
Para determinar la eficiencia de una reacción específica, se utiliza el término porcentaje de rendimiento, que describe la proporción del rendimiento real con respecto al rendimiento teórico.

El porcentaje de rendimiento de una reacción relaciona el rendimiento real con el teórico es representada de la siguiente manera:

$$\text{Porcentaje de rendimiento} = \frac{\text{rendimiento real o experimental}}{\text{Rendimiento teórico}} \times 100$$

EJEMPLO

Se tiene la siguiente reacción química:



7.62 g de Fe reaccionan con 8.67 g de S.

- (a) ¿Cuál de los dos reactivos es el limitante?
- (b) Calcular la masa de FeS que se forma
- (c) Que cantidad en gramos queda del reactivo excedente

(1) Cálculo del número de moles de Fe y S
Moles de Fe = $7.62\text{g Fe} \times \frac{1\text{mol Fe}}{55.85\text{ g Fe}} = 0.136\text{ mol Fe}$

$$\text{Moles de S} = 8.67\text{g S} \times \frac{1\text{mol S}}{32.07\text{ g S}} = 0.270\text{ mol S}$$

La relación estequiométrica es: $1\text{ mmol Fe} = 1\text{ mol Fe}$

$$1\text{ mmol S} \quad 1\text{ mol S}$$

Cantidad de mol de S que se necesita para reaccionar con 0.136 moles de Fe

$$0.136\text{ mol Fe} \times \frac{1\text{mol S}}{1\text{ mol Fe}} = 0.136\text{ mol S}$$



Pero, en 8.67 g de S están presentes 0.270 mol S, esta cantidad es superior a lo que se necesita para reaccionar con el Fe, entonces, el Fe es el reactivo limitante (es el reactivo que se consume primero) y el S es el reactivo excedente (es el reactivo presente en cantidades mayores)

(2) El número de FeS que se forma es:

$$\text{Masa de FeS} = 0.136 \text{ moles Fe} \times \frac{1 \text{ mol FeS}}{1 \text{ mol Fe}} \times \frac{87.92 \text{ g FeS}}{1 \text{ mol FeS}}$$

$$= 12 \text{ g FeS}$$

(3) masa del reactivo excedente

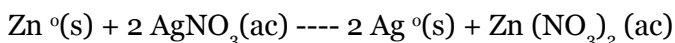
$$\text{Número de moles excedentes} = 0.270 - 0.136 = 0.134$$

$$\text{Masa de S excedente} = 0.134 \text{ mol S} \times \frac{32.07 \text{ g S}}{1 \text{ mol S}} = 4.30 \text{ g}$$

Ejemplo

Una granalla de zinc metálico que pesa 2 gramos se coloca en una solución acuosa que contiene 2.5 gramos de nitrato de plata. ¿Cuántos gramos de plata se forma y cuál es el rendimiento teórico si el rendimiento real obtenido es 1?40 gramos de plata?

La reacción es la siguiente:



$$65.39 \text{ g} \quad 2 (169.86 \text{ g}) \quad 2 (197.86 \text{ g}) \quad 157.39 \text{ g}$$

$$1 \text{ mol} \quad 2 \text{ mol} \quad 2 \text{ mol} \quad 1 \text{ mol}$$

$$\text{Relación estequiométrica} = 1 \text{ mol Zn} = 2 \text{ mol AgNO}_3$$

$$2 \text{ moles Ag}^0 \quad 1 \text{ mol Zn}$$

a) Reactivo limitante

$$2.5 \text{ g AgNO}_3 \left(\frac{1 \text{ mol AgNO}_3}{169.86 \text{ g AgNO}_3} \right) (1 \text{ mol Zn}^0) \left(\frac{65.39 \text{ g Zn}^0}{1 \text{ mol Zn}^0} \right) = 0.4812 \text{ g Zn}$$

$$\left(\frac{2.5 \text{ g AgNO}_3}{169.86 \text{ g AgNO}_3} \right) \left(\frac{2 \text{ moles AgNO}_3}{1 \text{ mol Zn}^0} \right) (1 \text{ mol Zn}^0) = 0.2946 \text{ g Zn}$$



$$\frac{2\text{g Zn (1 mol Zn)} (2\text{mol AgNO}_3) (169.86 \text{ g AgNO}_3 = 10.3906 \text{ g AgNO}_3)}{865.39 \text{ g Zn) (1 mol Zn) (1mol AgNO}_3)}$$

2.5 gramos AgNO₃ reacciona con 0.4812 gramos y se tiene 2 gramos de Zn, por lo que el está en menor proporción y es el el reactivo que limita la reacción.

b) Cálculo teórico del peso de plata formada

$$\frac{2.5\text{g AgNO}_3 (1 \text{ mol AgNO}_3) (2 \text{ mol Ag}^0) (107.86 \text{ g Ag}^0) = 1.5875\text{g (rendimiento teórico)}}{(169.86 \text{ g AgNO}_3)(2 \text{ moles AgNO}_3)(1 \text{ mol Ag}^0)}$$

c) Porcentaje de rendimiento

$$= \frac{\text{rendimiento real}}{\text{Rendimiento teórico}} \times 100\% = \frac{1.4000\text{g}}{1.5875} \times 100 = 88.19 \%$$

EQUILIBRIO QUÍMICO

Es una reacción que nunca llega a completarse, pues se produce simultáneamente en ambos sentidos (los reactivos forman productos, y a su vez, éstos forman de nuevo los reactivos). Es decir, se trata de un sistema en equilibrio dinámico.

Cuando las concentraciones de cada una de las sustancias que intervienen (reactivos o productos) se estabiliza, es decir, se gastan a la misma velocidad que se forman, se llega al EQUILIBRIO QUÍMICO.

Todas las reacciones iónicas se consideran reversibles hasta cierto grado, ya que los productos que se forman reaccionan a su vez para producir las sustancias reactantes, a menos que los productos que se vayan formando se eliminen del sistema.

Consideremos por ejemplo la reacción de los reactivos A y B que se unen para dar los productos C y D, ésta puede simbolizarse con la siguiente ecuación química:



Los coeficientes estequiométricos, es decir, el número relativo de moles de cada sustancia que interviene en la reacción se indican como a, b para los reactivos y c, d para los productos, mientras que la doble flecha indica que la reacción puede ocurrir en uno u otro sentido, directo e inverso, es decir, es una reacción reversible.

Puesto que la reacción puede proceder en ambas direcciones y el sentido neto de la reacción está definido por la presión, la temperatura y la concentración relativa de reactivos y productos en el medio en que se desarrolla, la definición de reactantes y productos en este tipo de reacciones es convencional y está dada por el tipo de proceso estudiado.

En 1863, Guldberg y Waage describieron la ley de acción de masas, que **establece que la rapidez o velocidad de una reacción química es proporcional a las masas activas de las sustancias reaccionantes presentes en cualquier momento**, las masas activas pueden ser concentraciones o presiones. Estos autores derivaron una constante de equilibrio al definir el equilibrio como la condición en la cual la rapidez de las reacciones hacia adelante y en sentido inverso es igual.

Fundamentalmente, la velocidad de una reacción química depende sólo de dos factores:

- del número total de colisiones por unidad de tiempo entre las especies que reaccionan
- y la fracción de estas colisiones que provocan la reacción.

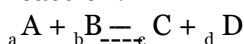
La fracción de colisiones que promueven reacción es a su vez dependiente de la temperatura al igual que de la presencia de catalizadores, pero si estas condiciones se mantienen constantes, la



velocidad de una reacción es simplemente función del número total de colisiones por unidad de tiempo entre las sustancias reaccionantes. Si se duplica el número de estas colisiones, la velocidad de reacción se duplica también.

ESTADO DE EQUILIBRIO

Se considera la siguiente reacción:



En la cual una especie A entra en colisión con B para formar una partícula de cada una de las sustancias C y D. Si se duplica la concentración de A, esto es, si se duplica el número de partículas de A en un volumen determinado, es razonable esperar que momentáneamente se duplicará el número de colisiones por unidad de tiempo entre A y B y que conforme a ello se duplicará la velocidad de reacción. Análogamente, si se mantiene constante la concentración de A y se duplica la de B, se duplicará la velocidad de reacción. Ahora bien, si se duplican las dos concentraciones la de A y la de B, el número de colisiones por unidad de tiempo entre A y la de B, el número de colisiones por unidad de tiempo entre A y B se cuadruplicará, por lo que la velocidad de la reacción se cuadruplica.

VELOCIDAD DE REACCIÓN

La velocidad de reacción es el cambio que se verifica en la concentración de una sustancia en la unidad de tiempo. Si la concentración está dada en moles por litro y el tiempo en segundos, la velocidad de reacción es el cambio en molaridad que sufre por cada segundo transcurrido, una sustancia reaccionante. El tiempo que se requiere para que se establezca el equilibrio dinámico en una reacción química es muy variado y depende de las condiciones que tenga el sistema.



De acuerdo con Guldberg y Waage, la rapidez de la reacción directa o hacia adelante es igual a una constante por la concentración de cada especie elevada a la potencia del número de moléculas que participan en la reacción, es decir,

$$\text{Velocidad}_R = K_r [A]^a [B]^b$$

Donde rapidez o velocidad $_R$ representa la rapidez de reacción hacia adelante o a la derecha, es decir, la formación de productos y K_p es la constante de rapidez o velocidad de derecha a la izquierda, la cual depende de factores como temperatura y la presencia de catalizadores, $[A]$ y $[B]$ representan las concentraciones molares de A y B. a, b, c y d representan los coeficientes estequiométricos o números de partículas de A, B, C y D, respectivamente, que intervienen en la reacción completamente igualada. De igual manera, para la reacción inversa, Guldberg y Waage escribieron.

$$\text{Velocidad}_p = K_p [C]^c [D]^d$$

Y para un sistema en equilibrio, la rapidez hacia adelante y en sentido inverso resulta igual. O sea, cuando se alcanza el equilibrio dinámico o punto de equilibrio, ambas velocidades de reacción serán iguales, es decir:

$$K_r [A]^a [B]^b = K_p [C]^c [D]^d$$

Por lo anterior, las condiciones bajo las cuales se verifica una reacción reversible, tendrá la siguiente secuencia: Al ponerse en contacto los reactantes, su velocidad o rapidez $_f$ será máxima y la velocidad o rapidez $_p$ de los productos será mínima o nula por no haber nada de estos.

Al transcurrir el tiempo, la concentración de los reactantes será cada vez menor y consecuentemente también su velocidad $_r$. Por



cuanto, a los productos, será cada vez mayor su concentración y su velocidad v_p se irá incrementando. Después de un cierto período, llegará el momento en el cual las velocidades de reacción tanto de los reactantes como de los productos sea la misma, es decir, se alcanza un equilibrio dinámico, ya que las reacciones en ambas direcciones se siguen sucediendo.

Reordenando las ecuaciones anteriores se obtiene la constante molar de equilibrio (que es válida para soluciones diluidas) para la K de la reacción. Pasando las constantes a un solo miembro, se tiene la siguiente expresión:

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

Como el cociente de dos constantes, es igual a otra constante y que se llamará K, queda expresada de la siguiente forma:

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

EXPRESIÓN DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

La expresión matemática de la Ley de Acción de Masas en una reacción química muy general, y se obtiene como se ha señalado anteriormente:



El estado de equilibrio de una reacción reversible se representa de la siguiente manera:

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

En donde K_e es la constante de equilibrio, la cual tiene un valor definido a una determinada temperatura. La influencia de las concentraciones o de la presión (si son gases los reactantes) sobre la



posición del equilibrio químico se puede escribir en términos cuantitativos de una expresión de la constante de equilibrio. Esta expresión permite predecir en qué dirección y hasta que grado se completa una reacción química, sin embargo, no da información con respecto a la velocidad de una reacción.

La **Constante de equilibrio**, tiene un valor definido a una determinada temperatura, es decir, el valor de K_e solamente variará si se hace un cambio en la temperatura. No se alterará su valor, si se modifica la concentración de cualquiera de los componentes de una reacción química reversible, tampoco si se introduce un catalizador en este tipo de reacciones. Esto se debe a que la rapidez de reacción realmente depende del mecanismo, determinado por el número de especies que colisionan entre si, en tanto que la expresión de la constante de equilibrio depende sólo de la estequiometría de la reacción química.

DEFINICIÓN DE EQUILIBRIO QUÍMICO

La ley de equilibrio químico establece lo siguiente:

“En una reacción química reversible, a una temperatura determinada y en el punto de equilibrio, el producto de las concentraciones de los productos obtenidos, entre el producto de las concentraciones de los reactantes, en donde cada concentración se expresa en molaridad y está elevada a un exponente cuyo número se corresponde al número de moléculas, átomos o iones que aparecen en la reacción balanceada, es igual a una constante llamada constante de equilibrio químico de la reacción”

El valor de K se puede calcular en forma empírica si se miden las concentraciones de A, B, C, y D en equilibrio. Cuánto más favorable



sea la constante de rapidez de la reacción hacia adelante en relación con la reacción hacia atrás, mayor será la constante de equilibrio, y más hacia la derecha se ubicará la reacción al equilibrio.

La interpretación de la ecuación anterior es la expresión matemática de la Ley de acción de masas, propuesta por primera vez por Cato Guldberg y Peter Waage en 1864. Esta ley relaciona las concentraciones de reactivos y productos en el equilibrio en términos de una cantidad llamada constante de equilibrio, que se define como un cociente.

El numerador se obtiene multiplicando entre sí las concentraciones de equilibrio de los productos, elevada cada una a una potencia igual a su coeficiente estequiométrico en la ecuación balanceada. Se aplica el mismo procedimiento a las concentraciones de equilibrio de los reactivos para obtener el denominador.

La mayor parte de las reacciones de la química analítica se verifican en disolución diluida y los cálculos de equilibrios se efectúan con concentraciones expresadas en moles de soluto por litro de disolución, lo que se indica normalmente encerrando las fórmulas de las especies disueltas entre corchetes; así, $[A]$ respresenta la concentración en el equilibrio de la especie A en moles por litro.

Un valor grande de K_e indica una reacción muy completa en la dirección de izquierda a derecha, tal como se escribe la ecuación; en otras palabras, en el equilibrio la relación de productos a sustancias reaccionantes es grande. A la inversa, un valor de K_e muy pequeño indica que la reacción queda muy incompleta en el equilibrio.

Aunque los valores que se emplean para K_e están numéricamente relacionados con las concentraciones molares, K_e se considera adimensional, es decir, no tiene unidades.



La magnitud K_e mide el grado en que se produce una reacción, así:

- Cuando $K_e > 1$ en el equilibrio la mayoría de reactivos se convierten en productos (de izquierda a derecha)
- Cuando $K_e = 1$ en el equilibrio prácticamente sólo existen los productos
- Cuando $K_e < 1$ indica que, cuando se establece el equilibrio, la mayoría de los reactivos queda sin reaccionar, formándose sólo pequeñas cantidades de producto.

El valor numérico de la constante de equilibrio de una reacción no proporciona ninguna información sobre el tiempo necesario para que se alcance el equilibrio, solo indica la extensión en que dicha reacción tiene lugar cuando se alcanza el estado de equilibrio. Bajo ciertas condiciones, algunas reacciones son tan lentas que se necesita mucho tiempo para que alcancen el equilibrio; en otros casos, especialmente en las de los iones, las reacciones son prácticamente rápidas e instantáneas.

El equilibrio químico se alcanza cuando dos reacciones químicas exactamente opuestas se producen al mismo tiempo y a la misma velocidad.

Es una reacción que nunca llega a completarse, pues se produce simultáneamente en ambos sentidos (los reactivos forman productos, y a su vez, éstos forman de nuevo reactivos). Es decir, se trata de un sistema en equilibrio dinámico.

Cuando las concentraciones de cada una de las sustancias que intervienen (reactivos o productos) se estabiliza, es decir, se gastan a la misma velocidad que se forman, se llega al EQUILIBRIO QUÍMICO.



Todas las reacciones iónicas se consideran reversibles hasta cierto grado, ya que los productos que se forman reaccionan a su vez para producir las sustancias reactantes, a menos que los productos que se vayan formando se eliminen del sistema. Consideremos por ejemplo la reacción de los reactivos A y B que se unen para dar los productos C y D, ésta puede simbolizarse con la siguiente ecuación química:

Los coeficientes estequiométricos, es decir, el número relativo de moles de cada sustancia que interviene en la reacción se indican como a, b para los reactivos y c, d para los productos, mientras que la doble flecha indica que la reacción puede ocurrir en uno u otro sentido, directo e inverso, es decir, es una reacción reversible.

Puesto que la reacción puede proceder en ambas direcciones y el sentido neto de la reacción está definido por la presión, la temperatura y la concentración relativa de reactivos y productos en el medio en que se desarrolla, la definición de reactantes y productos en este tipo de reacciones es convencional y está dada por el tipo de proceso estudiado.

COCIENTE DE REACCIÓN

La expresión de la ley de Acción de las Masas para una reacción general que no haya conseguido alcanzar el equilibrio se escribe como:

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

En la ecuación los superíndices en minúscula indican los coeficientes estequiométricos y cada letra mayúscula representa a una especie química. Los corchetes indican concentración molar de las especies químicas involucradas en el proceso químico.



Las concentraciones de las sustancias químicas se encuentran en un estado llamado estado estándar. En el caso de solutos en solución, el estado estándar es 1 M, en el caso de gases, el estado estándar es cuando se encuentra a la presión de 1 atmósfera o de 1 bar, y para casos de sólidos o líquidos están al estado estándar o patrón cuando están al estado puro.

Para evaluar una constante de equilibrio se debe tomar en cuenta lo siguiente:

- Las concentraciones de las soluciones se expresan en mol/L
- La concentración de los gases se expresa en bares (1.013 bar)
- Las concentraciones de los sólidos y líquidos puros, y las de los disolventes se omiten porque son iguales a la unidad
- Las constantes de equilibrio no tienen dimensiones, y las constantes de equilibrio son adimensionales.

Estas convenciones son arbitrarias, pero se deben seguir si se quieren usar los datos tabulados de constantes de equilibrio.

El llamado cociente de reacción “ Q ” y las concentraciones expresadas en él no son las concentraciones en el equilibrio. Vemos que la expresión Q tiene la misma forma que la de K_e cuando el sistema alcanza el equilibrio. El cociente de reacción tiene la misma forma que la constante, pero en general las concentraciones no son las concentraciones de equilibrio.

Este concepto de cociente de reacción es de gran utilidad pues puede compararse la magnitud Q con la de K_e para una reacción en las condiciones de presión y temperatura que tenga lugar, con el fin



de prever si la reacción se producirá hacia la derecha o hacia la izquierda.

- Si $Q < K_e$ predomina la reacción hacia la derecha, hasta llegar al equilibrio
- Si $Q = K_e$ el sistema está en equilibrio
- Si $Q > K_e$ predomina la reacción hacia la izquierda, hasta llegar al equilibrio

LA ENERGÍA LIBRE DE GIBBS Y LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

La tendencia de que ocurra una reacción se define termodinámicamente a partir de su cambio en entalpía (ΔH) y en entropía (ΔS). La entalpía es el calor absorbido cuando tiene lugar una reacción endotérmica bajo presión constante. Cuando hay desprendimiento de calor (reacción exotérmica), ΔH es negativa. La entropía es una medición del desorden o aleatoriedad de una sustancia o de un sistema.

Un sistema tenderá siempre hacia una menor energía y aleatoriedad aumentada, es decir, menor entalpía y mayor entropía. El efecto combinado de entalpía y entropía está dado por **la energía libre de Gibbs, G**

$$G = H - TS$$

Donde **T** es la temperatura absoluta en grados Kelvin, **G** es una medida de la energía del sistema, y un sistema tiende espontáneamente a estados de menor energía. El cambio en energía de un sistema a temperatura constante está dado por

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$



De esta manera, un proceso será espontáneo cuando ΔG sea negativo, será espontáneo en sentido inverso cuando ΔG sea positivo, y estará en equilibrio cuando ΔG sea cero. Por tanto, una reacción se favorece por la cesión de calor (ΔH negativa), como en las reacciones exotérmicas, y por el aumento de entropía (ΔS positiva).

Tanto ΔH como ΔS pueden ser positivas o negativas, y las magnitudes relativas de cada una y la temperatura determinarán si ΔG será negativo, de modo que la reacción sea espontánea.

La entalpía estándar H° , la entropía estándar S° y la energía libre estándar G° representan las cantidades termodinámicas para un mol de una sustancia en estado estándar ($p = 1 \text{ atm}$, $T = 298 \text{ K}$, concentración unitaria). Entonces,

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

ΔG° se relaciona con la constante de equilibrio de una reacción mediante

$$K = e^{-\Delta G^\circ / RT}$$

O

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -2.303 RT \log K$$

Donde R es la constante de los gases ($8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). Por tanto, si se conoce la energía libre estándar de una reacción, se puede calcular la constante de equilibrio. Obviamente cuanto mayor sea ΔG° (cuando sea negativa) mayor será K . Pero no dicen nada acerca de la rapidez a la que ocurrirá la reacción.

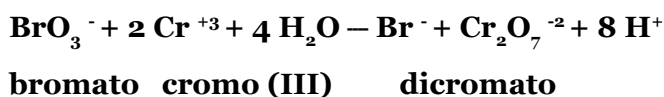
PRINCIPIO DE LE CHATELIER

Hay una regla general que ayuda a predecir la dirección en la que se desplazará la reacción en equilibrio cuando sucede un cambio en la



concentración, la presión, el volumen o la temperatura. La regla de Le Chatelier establece que: **“si se aplica un esfuerzo externo a un sistema en equilibrio, el sistema se ajusta por si mismo de tal modo que el esfuerzo se contrarresta parcialmente”**, la palabra “esfuerzo” en este lugar significa cambio en concentración, presión, volumen, o temperatura, que desplaza al sistema de su estado de equilibrio.

Para ver lo que significa esta afirmación, por ejemplo, que ocurre si intentamos cambiar la concentración de una de las especies de la reacción:



Cuya constante de equilibrio es

$$K = \frac{[\text{Br}^-][\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}']^8}{[\text{BrO}_3^-][\text{Cr}^{+3}]^2} = 1.0 \times 10^{11} \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

En un estado determinado de equilibrio de este sistema existen las siguientes concentraciones:

$$[\text{Br}^-] = 1.0\text{M}$$

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 0.10\text{M}$$

$$[\text{H}'] = 5.0\text{M}$$

$$[\text{BrO}_3^-] = 0.043\text{M}$$

$$[\text{Cr}^{+3}]^2 = 0.0030\text{M}$$

Supongamos que se perturba el equilibrio agregando dicromato a la solución, en este caso se aumenta la concentración de dicromato



desde **0.10 a 0.20 M**, la pregunta sería en que dirección se desplazará la reacción para alcanzar el equilibrio.

Según el principio de Le Chatelier, la reacción transcurrirá hacia la izquierda para compensar parcialmente el aumento de dicromato, que aparece a la derecha de la reacción. Podemos verificar esto algebraicamente escribiendo el **cociente de reacción, Q**, que tiene la misma forma que la constante de equilibrio. La única diferencia es que **Q** se calcula con las concentraciones reales, cualesquiera que sean, aun cuando la disolución no esté en equilibrio. Cuando el sistema alcanza el equilibrio, **Q = K**. Para la reacción anterior con el cambio de la concentración del dicromato se tiene

$$Q = \frac{(1.0)(0.20)(5.0)^8}{(0.043)(0.0030)^2} = 2 \times 10^{11} > K$$

Dado que **Q > K**, la reacción debe ir hacia la izquierda para disminuir el numerador y aumentar el denominador hasta que **Q=K**

En conclusión, se tiene

- (a) Si la reacción está en equilibrio y se añaden productos (o se quitan reactivos), la reacción se desplaza a la izquierda
- (b) Si la reacción está en equilibrio y se añaden reactivos (o se quitan productos), la reacción se desplaza a la derecha.

Cuando la temperatura de un sistema cambia, también lo hace la constante de equilibrio, se pueden combinar las ecuaciones de energía libre, entalpía y entropía. Por consiguiente:

- (a) La constante de equilibrio de una reacción endotérmica ($\Delta H^\circ > 0$) aumenta si aumenta la temperatura
- (b) La constante de equilibrio de una reacción exotérmica ($\Delta H^\circ < 0$) disminuye si la temperatura aumenta.



FACTORES QUE INFLUYEN EN EL EQUILIBRIO

La frecuencia de colisiones entre átomos, moléculas o iones produce una reacción sólo si posee suficiente energía y esta está determinada por los siguientes factores:

EFFECTOS DE CAMBIO POR PRESIÓN

En el caso de reacciones que se verifiquen entre sólidos, líquidos o soluciones, un incremento de la presión tendrá muy poco efecto sobre el punto de equilibrio, a menos que el valor del cambio sea considerable. En un sistema en el que los reactantes sean gases, el efecto del cambio de presión sobre el equilibrio, dependerá de la cantidad de volúmenes de gases que se encuentra en el sistema. Si se lleva a cabo una reacción entre gases sin que resulte un cambio de volumen, ya sea de los reactantes o productos, cualquier alteración de la presión sobre el sistema, no modificará el punto de equilibrio

EFFECTO DEL CAMBIO POR TEMPERATURA

Al formular la Ley del equilibrio químico, se estableció que la temperatura debe permanecer constante para un valor dado de K_e . Luego si se altera la temperatura del sistema, el valor de K_e cambiará. De acuerdo con la Ley de Van't Hoff se establece que el equilibrio de un sistema cuya temperatura se altere, hará que el equilibrio se desplace en la dirección que anule el cambio provocado por dicha modificación.

Considerando solamente soluciones acuosas en las que se encuentran los reactantes, la velocidad de reacción dependerá del grado de difusión que tengan las partículas de los solutos en el solvente. La magnitud de esta difusión, está en relación con la energía cinética que posean tanto los solutos como el solvente. Al elevar la



temperatura de una solución mediante la adición de energía térmica, esta es absorbida y transformada en energía cinética por las partículas de la solución, es decir, aumentará su energía cinética que repercute en un aumento en la velocidad de difusión y consecuentemente, será mayor la probabilidad de choques efectivos entre los reactantes.

La temperatura es una medida del contenido energético de un sistema. En términos generales, un aumento de temperatura significa aumento de energía. Por tanto, las partículas elementales de una sustancia química poseen mayor energía a temperaturas elevadas y en estas condiciones se puede esperar que se mayor la frecuencia de colisiones eficaces y por ende la velocidad de reacción.

Experimentalmente, la mayoría de las reacciones químicas se producen más rápidamente al aumentar la temperatura, como regla general, se puede decir que la velocidad se duplica por cada 10 °C de aumento.

CATALIZADOR

Un catalizador es una sustancia que altera la velocidad de una reacción química. Un catalizador es incapaz de iniciar una reacción que no puede producirse por sí sola, ni tampoco puede influir en la cantidad de material que puede ser producido en un sistema en equilibrio. Los catalizadores con su sola presencia aceleran o retardan la velocidad de reacción, los que la aceleran, se denominan catalizadores positivos, y negativos los que la retardan. Por ejemplo, si al agua oxigenada se le adiciona a una solución que contiene una sal férrica, se aumenta la rapidez de descomposición del agua oxigenada, la sal férrica actúa entonces como un catalizador positivo.



Si al mismo peróxido de hidrógeno, se le agrega una solución de acetanilida, la velocidad de descomposición del H_2O_2 , se hará mucho más lenta, en este caso es un catalizador negativo. Los catalizadores positivos homogéneos, son los que forman compuestos intermedios con los reactantes, pero que al final de la reacción se regeneran al catalizador en su forma original.

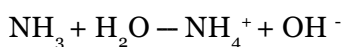
Los catalizadores de superficie o de contacto proporcionan puntos en los cuales cambian las energías de activación y ellos no entran en las reacciones químicas. Los catalizadores negativos llamados también como inhibidores actúan interfiriendo el mecanismo de reacción, lo cual conducen a una menor energía de activación.

Como la función principal de los catalizadores es la de acelerar o retardar la velocidad de reacción; aunque finalmente la reacción química llegue a su punto de equilibrio, los catalizadores no tienen ninguna influencia ni en el punto de equilibrio y por ende, en la *constante de equilibrio del sistema.

EFFECTO DEL CAMBIO POR CONCENTRACIÓN

Asumiendo que la fuerza que se aplique a un sistema químico sea equivalente a un cambio en la concentración ya sea de reactantes o productos, el punto de equilibrio se desplazará en la dirección que tienda a neutralizar el efecto producido por la alteración de la concentración

Al preparar una solución acuosa de amoníaco, se efectúa la siguiente reacción:



Si en los productos (ya sean los iones NH_4^+ u OH^-) se aumenta la concentración mediante una adición extra de iones, esto se hará que el equilibrio se desplace hacia la izquierda, haciendo que aumente la concentración de los reactantes (agua y amoníaco). Por el contrario, si se incrementa la concentración del amoníaco, el equilibrio se correrá hacia la derecha, originando un aumento en la concentración de los iones amonio y oxidrilo.

Es un hecho experimentalmente observado que la velocidad de reacción aumenta a medida que aumentan las concentraciones de las sustancias reaccionantes. Un aumento en la concentración de un reactivo significa un aumento en el número total de colisiones de partículas de esa sustancia, en un intervalo de tiempo dado. Esto produce inevitablemente aumento de velocidad de reacción. Si los otros factores que alteran la velocidad de reacción, tales como efecto de los catalizadores y la temperatura permanecen constantes, para lograr que se duplique la velocidad de reacción, será necesario poner el doble en cantidad de uno de los reactantes. En esta forma, se tendrá el doble de partículas de un reactante y se aumentará al doble la probabilidad del número de choques efectivos.

En el enunciado de la Ley de Acción de las Masas se tiene que: **“A una temperatura constante, el progreso de una reacción química es proporcional a las masas activas de las sustancias reaccionantes que se encuentran presentes”**

CONTACTO

Cuanto más íntimo es el grado de contacto entre las partículas reaccionantes, mayor es la frecuencia de colisiones eficaces entre las mismas. Esto implica el tamaño de las partículas deben ser de partículas finas.



APLICACIÓN DE LA LEY DEL EQUILIBRIO QUÍMICO

Se considera dos clases de equilibrio iónico, en las cuales la ley del equilibrio químico es aplicable:

- En la ionización de los electrólitos débiles (sistemas homogéneos)
- En el equilibrio existente entre compuestos relativamente insolubles y los pocos iones que se forman de éstos y que están disueltos en la solución (sistemas heterogéneos)

En un sistema iónico homogéneo, se aplica a reacciones en las que todas las especies reaccionantes están en la misma fase. Se infiere que existe una condición y es la de tener una mezcla uniforme de iones y moléculas de un electrólito débil en una sola fase. Por ejemplo, una solución acuosa de un electrólito débil totalmente soluble.

En un sistema heterogéneo, una reacción en la que intervienen reactivos y productos en fases diferentes conduce a un equilibrio heterogéneo. Se tiene presente más de una fase. Por ejemplo, una solución saturada, en la cual hay un exceso de un soluto poco soluble al estado sólido (fase sólida), que está en contacto con los iones formados del soluto (lo poco que se ha solubilizado de éste), integrando éstos con el agua, la fase líquida. En esta clase de equilibrio la aplicación de la ley de equilibrio, se conoce como el principio del producto de solubilidad.

REACCIONES REVERSIBLES

Todas las reacciones iónicas se consideran reversibles hasta cierto grado, ya que los productos que se forman reaccionan a su vez para producir las sustancias originales (reactantes), a menos que los productos que se vayan formando se eliminen del sistema. Así,



cualquier reacción química, una vez iniciada, es un proceso en el cual, el resultado que se obtenga será debido a las reacciones opuestas que se realicen, es decir, una reacción que procede en el sentido de formar productos y otra en la que suceda que los productos se combinen para formar los reactantes.

Si las condiciones externas del sistema donde se realiza el proceso químico no se alteran, o sea que se mantienen constantes durante la reacción química, podrá observarse el avance de la reacción en el sentido de la formación de los productos a una determinada velocidad y durante un tiempo determinado.

Pero llegará un momento en que también los productos empiezan a reaccionar entre sí a una velocidad determinada, es decir, se establecen dos reacciones con sentidos opuestos y esto continúa hasta que la velocidad de ambas reacciones es la misma, alcanzando entonces, un **estado de equilibrio dinámico**, puesto que las reacciones se siguen efectuando en ambas direcciones.

En ciertas reacciones químicas los productos parecen incapaces de reaccionar para regenerar las sustancias iniciales. Por ejemplo, la reacción del calcio con el agua

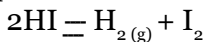


Puede demostrarse que una reducción apreciable de hidróxido de calcio con hidrógeno requeriría presiones de hidrógeno tan grandes que no pueden alcanzarse prácticamente, estas reacciones se llaman irreversibles, aunque en sentido exacto ninguna reacción química es realmente irreversible, si se dan las condiciones suficientemente necesarias.



EJEMPLO

A temperaturas elevadas el par yoduro de hidrógeno está en equilibrio con el hidrógeno y el yodo en la forma siguiente:



Si las concentraciones de yoduro de hidrógeno, hidrógeno y yodo son, respectivamente, 15.50×10^{-3} mol/litro, 3.56×10^{-3} y 1.25×10^{-3} mol/litro a 425.5°C ; calcular la constante de equilibrio a esta temperatura.

La expresión de equilibrio es:

$$K_e = \frac{[\text{H}_2] [\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2}$$

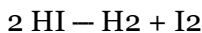
Sustituyendo datos se tiene:

$$K_e = \frac{(3.56 \times 10^{-3}) (1.25 \times 10^{-3})}{(15.59 \times 10^{-3})^2}$$

$$K_e = 1.83 \times 10^{-2}$$

EJEMPLO

Determinar las concentraciones de equilibrio de hidrógeno y yodo y si después de calentar yoduro de hidrógeno puro en un frasco cerrado a 425.5°C la concentración de equilibrio del yoduro de hidrógeno restante es 1.2×10^{-3} ($K_e = 1.831 \times 10^{-3}$)



—

En el equilibrio: $[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = [x]$

$$K_e = \frac{[\text{H}_2] [\text{I}_2]}{[\text{HI}]^2}$$

$$1.831 \times 10^{-3} = \frac{x^2}{(12 \times 10^{-3})^2}$$

$$X = 1.623 \times 10^{-3}$$



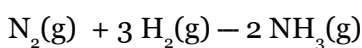
Donde:

$$[\text{H}_2] = 1.623 \times 10^{-3}$$

$$[\text{I}_2] = 1.623 \times 10^{-3}$$

EJEMPLO

En la reacción de formación del amoníaco realizado a una temperatura a 500 °C en un recipiente a 10 litros, se ha encontrado en el equilibrio la presencia de 6 moles de N₂, 4 moles de H₂ y 1.12 moles de NH₃. ¿Cómo será el rendimiento de esa reacción a 500 °C?



$$0.6 \text{ M} \quad 0.4 \text{ M} \quad \quad 0.112 \text{ M}$$

Aplicando la ecuación de equilibrio químico se tiene

$$K_e = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] [\text{H}_2]^3} = \frac{(0.112)^2}{(0.6) (0.4)^3} = 0.33$$

El valor indica que la reacción a 500 oC está desplazada hacia la izquierda, por tanto, el rendimiento será bajo. Como K_e es menor que 1 (K_e < 1 indica que, cuando se establece el equilibrio, la mayoría de los reactivos queda sin reaccionar, formándose sólo pequeñas cantidades de producto).

TIPOS DE EQUILIBRIO

Entre los equilibrios de interés para el estudio de la química de soluciones y el análisis están los siguientes:

- Equilibrios iónicos que involucran ácidos y bases débiles
- Equilibrios que involucran al agua y sus iones
- Equilibrios que involucran precipitados
- Equilibrios que involucran iones complejos
- Equilibrios que involucran sistemas de oxidación-reducción



EQUILIBRIO QUÍMICO EN SISTEMAS HOMOGENEOS

Cuando un sistema contiene una sola fase, esto significa que sus componentes están en un solo estado físico y su composición es homogénea. Así, una solución que contiene tanto moléculas de soluto como de solvente, solubles todas ellas e independientemente de que se formen o no iones, en un sistema de una sola fase y por tanto homogéneo.

Sistemas de este tipo son, por ejemplo, soluciones de electrólitos fuertes o débiles en agua, tales como amoníaco, ácidos acético, clorhídrico, nítrico, sales como cloruros alcalinos, nitrato de plata, etc.

En el caso de los electrólitos débiles totalmente solubles, se establece un equilibrio dinámico entre las moléculas y los pocos iones que se forman, pero todos los componentes están al estado líquido, decir, en una sola fase. En el caso de los electrólitos fuertes totalmente solubles, no se establece ningún equilibrio, sino que se supone que todas las moléculas están totalmente dissociadas en sus iones y éstos en una sola fase.

PRODUCTO IÓNICO DEL AGUA

En el concepto de Bronsted-Lowry de ácidos y bases, un ácido es un donador de protón y una base un receptor de protón. En disolución acuosa el propio disolvente es un ácido y/o una base.

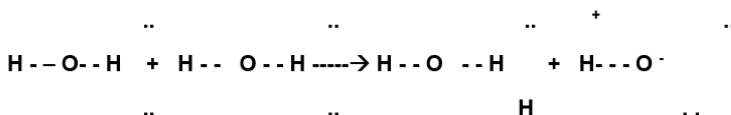
En el estudio de las reacciones ácido-base en disoluciones acuosas, la magnitud importante es la concentración del ion hidrógeno. Aunque el agua experimenta autoionización o autoprotolisis, es un electrólito muy débil y, por tanto, un mal conductor eléctrico.





←

O^{..}



El ion hidronio, H_3O^+ , es la representación más sencilla de un protón hidratado, aunque las especies realmente presentes en la disolución pueden contener más de una molécula de agua asociada al protón. Por simplificación al escribir ecuaciones se suele escribir H^+ en lugar de H_3O^+ . La ionización del agua se representa de la siguiente manera



←

Ambas reacciones son equivalentes y los iones H^+ y OH^- de acuerdo de la estequiometría de la reacción se producen en una relación molar 1:1 por lo que sus concentraciones deben ser iguales. Expresando el protón hidratado como H^+ , más que como H_3O^+ , se puede escribir la constante de equilibrio de autoionización del agua de la siguiente manera

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

Puesto que sólo una fracción muy pequeña de moléculas de agua está ionizada, la concentración de agua, representada por $[\text{H}_2\text{O}]$, permanece prácticamente constante. Por lo tanto:



$$K_e [\text{H}_2\text{O}] = K_w = [\text{H}^+] [\text{OH}^-]$$

La nueva constante de equilibrio, K_w , se denomina constante del producto iónico o autoprotólisis, ya que es el producto de las concentraciones molares de los iones H^+ y OH^- a una temperatura específica, donde w = agua. En agua pura a 25 °C, las concentraciones de los iones H^+ y OH^- son iguales y se encuentra que:

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

$$[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-7} \text{M}$$

$$[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{M}$$

Entonces, K_w queda de la siguiente manera:

$$K_w = (1.0 \times 10^{-7}) (1.0 \times 10^{-7}) = 1.0 \times 10^{-14}$$

Siempre que $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$, se dice que la disolución acuosa es neutra. En una disolución ácida hay un exceso de iones H^+ , o $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$. En una solución básica hay un exceso de iones hidróxido o $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$. En la práctica, se puede ajustar tanto la concentración de los iones H^+ como la de los iones OH^- , pero no se puede hacer variar ambas independientemente.

ESCALA DE pH

Dado que las concentraciones de los iones H^+ y OH^- son a menudo muy pequeños y por lo tanto inconvenientes para trabajar con ellos, Soren Sorensen propuso en 1909 una medida más práctica llamada pH. El pH se define como

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$$

Es decir, **pH es el logaritmo negativo de la concentración del ion hidrógeno expresado en mol/Litro**. Ya que el pH es



simplemente una manera de expresar la concentración del ion hidrógeno, las disoluciones ácidas y básicas pueden identificarse por sus valores de pH:

Disoluciones ácidas: $[H^+] > 1.0 \times 10^{-7} M$, $pH < 7.00$

Disoluciones básicas $[H^+] < 1.0 \times 10^{-7} M$, $pH > 7.00$

Disoluciones neutras: $[H^+] = 1.0 \times 10^{-7} M$, $pH = 7.00$

pOH

Una escala análoga a la de pH puede obtenerse usando el logaritmo negativo de la concentración del ion hidróxido, y se denomina pOH:

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

Considerando otra vez la constante del producto iónico del agua se tiene

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

Tomando el logaritmo negativo en ambos lados, se obtiene

$$-\log [H^+] - \log [OH^-] = -\log pK$$

$$-\log [H^+] + (-\log [OH^-]) = -\log (1.0 \times 10^{-14})$$

De las definiciones anteriores se tiene lo siguiente

$$pH + pOH = 14$$

FUERZA DE ÁCIDOS Y BASES

Cuando un ácido se disuelve en agua, algunas de sus moléculas, o todas, pueden disociarse dependiendo de la naturaleza del ácido. La fuerza de un ácido puede medirse por la fracción de sus moléculas



que ionizan, cuantitativamente la fuerza ácida puede expresarse en términos del porcentaje de ionización, que se define como

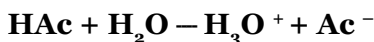
$$\% \text{ionización} = \frac{\text{concentración del ácido ionizado en el equilibrio} \times 100\%}{\text{Concentración inicial del ácido}}$$

Las constantes de ionización de ácidos y bases débiles pueden calcularse con sólo sustituir valores de concentración apropiados en las ecuaciones de K_a y K_b . En un equilibrio dado, la concentración de cada componente puede calcularse a partir de la concentración total de la solución, siempre que se conozca el grado de disociación representado como (α). El grado de disociación se obtiene midiendo propiedades físicas de las soluciones, tales como su conductancia.

Para cada ácido o base débil, existe un valor numérico particular para cada concentración total de la solución acuosa de ese electrólito, aumentando los valores a medida que disminuye la concentración.

EJEMPLO

Para una solución acuosa de ácido acético 0.04 M presenta un grado de disociación de α de 0.021%, calcular su constante de disociación del ácido.



$$0.04 \quad \times \quad \times$$

Y la constante de ionización está dada por la expresión

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

Las relaciones se interpretan de la siguiente manera:



Que de los 0.04 mol de HAc presente, una fracción 0.021 existe como iones, mientras que una fracción 0.979 existe como moléculas en el equilibrio, por tanto:

$$[H^+] = 0.021 \times 0.04 \text{ mol/L} = 0.00084$$

$$[Ac^-] = 0.021 \times 0.04 \text{ mol/L} = 0.00084$$

$$[HAc] = 0.979 \times 0.04 \text{ mol/L} = 0.0392$$

Sustituyendo en la ecuación anterior se tiene

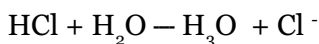
$$K_a = \frac{(0.00084)(0.00084)}{(0.0392)}$$

$$K_a = 1.80 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

ÁCIDOS Y BASES FUERTES

Por definición, un ácido o base fuerte está completamente disociado en disolución acuosa, es decir, las constantes de equilibrio de estas reacciones son grandes.

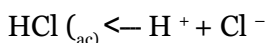
También se señala como ácidos fuertes los que reaccionan de modo completo con el disolvente, dando el ácido conjugado de éste. Por ejemplo, cuando el cloruro de hidrógeno gaseoso se disuelve en agua, tiene lugar de un modo completo la reacción ácido base:

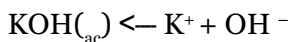


Ácido 1 base 2 ácido 2 base 1

Obteniéndose como producto de la misma H_3O^+ , el ácido conjugado de la disolvente agua.

O:





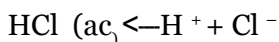
Las bases fuertes, tales como hidróxido de sodio, son compuestos iónicos ya en estado sólido, y permanecen en dicha forma iónica al disolverse en un disolvente tal como el agua. Así, pues, el cálculo del valor del pH o del pOH de las soluciones acuosas de los ácidos fuertes o de las bases fuertes es sencillo y directo, puesto que la concentración de ion hidronio o hidróxido viene dada directamente por la concentración molar del soluto. En dicho cálculo, el número de iones hidronio o de iones hidróxido procedentes de la disociación del agua es tan pequeño, en comparación con los introducidos respectivamente por el ácido fuerte o por la base fuerte, que es innecesario tener en cuenta aquel equilibrio.

En disolución acuosa no existe prácticamente HCl o KOH sin disociar

EJEMPLO

Calcular el valor de pH y del pOH de una solución 0.050 M de HCl

(a) Cálculo de pH



0.050 M x x

Como que el ácido está totalmente disociado, la concentración de ion hidrógeno o hidronio es numéricamente igual a la concentración molar de HCl en la solución:

$$[\text{H}^+] = 0.05 = 5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/litro}$$

En este caso, los iones hidrógeno originados por la disociación del agua son despreciables en comparación con el gran número de ellos proporcionados por el HCl, entonces,



$$\text{pH} = -\log (5.0 \times 10^{-2}) = 1.3$$

(a) Cálculo de pOH

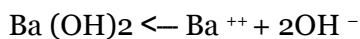
$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

$$\text{pOH} = 14 - 1.3 = 12.70$$

EJEMPLO

Calcular el valor de pH y del pOH de una solución de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ cuya concentración es $3.2 \times 10^{-4} \text{ M}$.

El $\text{Ba}(\text{OH})_2$ es una base fuerte, que contiene 2 moles de ion hidróxido por cada peso molecular de la base



a) Cálculo de la concentración de OH^-

$$[\text{OH}^-] = 2 \times (3.2 \times 10^{-4}) = 6.4 \times 10^{-4} \text{ mol/litro}$$

b) Cálculo de pOH

$$\text{pOH} = -\log (6.4 \times 10^{-4}) = 3.19$$

c) Cálculo de pH

$$\text{pH} = 14.00 - 3.19 = 10.81$$

ÁCIDOS Y BASES DÉBILES

Todos los ácidos débiles designados HA, reaccionan con agua dando un protón al H_2O

Disociación de un ácido débil



O





Su constante es:

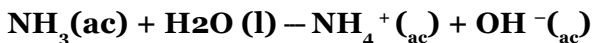
$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

La constante de equilibrio K_a se llama constante de disociación ácida. Por definición, un ácido débil es uno que se disocia sólo parcialmente en agua, por tanto, su K_a de un ácido débil es pequeña. Esta expresión nos indica lo siguiente:

“La constante de ionización de un ácido débil monoprótico en una solución acuosa diluida, es igual al producto de las concentraciones de los iones que la forman, entre la concentración de lo que quedó sin disociar del ácido, en donde cada concentración debe estar dada en molaridad y elevada a un exponente cuyo número es el que aparece como coeficiente en las reacciones balanceadas”.

Esta expresión matemática es una expresión particular de la ley de equilibrio químico.

Las bases débiles se tratan como los ácidos débiles, por ejemplo, cuando el amoníaco se disuelve en agua, ocurre la reacción:



La producción de iones hidróxido en esta reacción de ionización básica significa que en esta disolución a 25 °C, $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$ y por tanto $\text{pH} > 7$.

Dado que, en comparación con la concentración total de agua, muy pocas moléculas se consumen en esta reacción, se trata a la $[\text{H}_2\text{O}]$

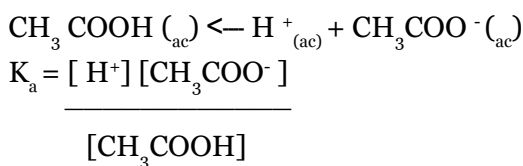


como una constante, por lo tanto, se puede escribir la constante de equilibrio de la siguiente manera:

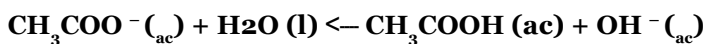
$$K [H_2O] = K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

En donde K_b , se llama la constante de ionización básica.

Se puede obtener una relación importante entre la constante de ionización ácida y la constante de ionización de su base conjugada. Por ejemplo, en el caso del ácido acético



La base conjugada, CH_3COO^- , reacciona con el agua de acuerdo con la ecuación



Y se puede escribir su constante de ionización básica como

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

El producto de estas dos constantes de ionización viene dado por

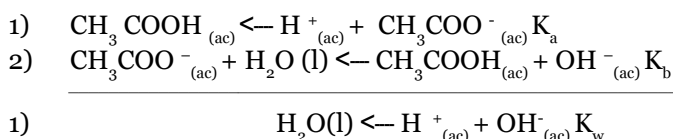
$$K_a K_b = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \times \frac{[OH^-][CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} =$$

$$K_a K_b = [H^+][OH^-]$$

$$= K_w$$

La suma de las reacciones 1 y 2 resulta ser la autoionización del agua





Aquí se aplica una de las reglas acerca de los equilibrios químicos, 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 sumadas. Así, para cualquier par conjugado ácido base siempre se cumple que:

$$K_a K_b = K_w$$

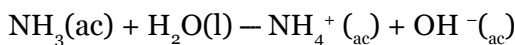
Esta relación permite obtener la importante conclusión: mientras más fuerte sea un ácido, más grande será su K_a , su base conjugada será más débil, más pequeña su K_b y viceversa.

La expresión matemática anterior se aplica también en el caso de algunas sales inorgánicas que se comportan como electrólitos débiles, tales como el acetato de plomo, el cloruro mercúrico, cloruro de cadmio y otras sales.

El valor de las constantes de disociación de la mayoría de los ácidos y bases débiles, se han determinado experimentalmente midiendo la conductividad eléctrica de la solución acuosa, cuya concentración es conocida a una temperatura específica, su valor se altera al variar la temperatura, el valor de la conductividad eléctrica, está en función directa de la cantidad de iones formados.

EJEMPLO

¿Cuál es el pH de una disolución de amoníaco a 0.400 M?



0.4000 - x

xM

x M



Su constante de equilibrio es

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

Como $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = [x]$, se tiene la siguiente relación considerando que $0.400 - x = 0.400$

$$\frac{1.8 \times 10^{-5} = [x][x]}{0.400}$$

$$x^2 = 7.2 \times 10^{-5}$$

$$x = 2.7 \times 10^{-3} \text{M}$$

Su pOH es:

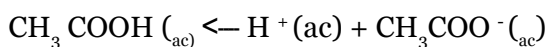
$$\text{pOH} = -\log(2.7 \times 10^{-3}) = 2.57$$

Como $\text{pH} + \text{POH} = 14$ se reemplaza dato

$$\text{pH} = 14.00 - 2.57 = 11.43$$

EJEMPLO

Calcular el pH y el pOH de una solución $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ de ácido acético



Las concentraciones de las sustancias son:

$$\begin{array}{ccccc} [\text{CH}_3\text{COOH}] & \rightleftharpoons & [\text{H}^+] & + & [\text{CH}_3\text{COO}^-] \\ 1.00 \times 10^{-3} - x & & x & & x \end{array}$$

Aplicando K_a

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1.75 \times 10^{-5}$$



Como: $[H^+] = [CH_3COO^-]$

$$[x] = [x]$$

Reemplazando datos se tiene:

$$1.75 \times 10^{-5} = [x]^2$$

$$(1.00 \times 10^{-3}) - x$$

La solución es la de una ecuación cuadrática. Si se ioniza menos de alrededor de 10 o 15 % del ácido, la expresión se puede simplificar ignorando “x” comparada con C (10^{-3}) en este caso.

El cálculo se simplifica a:

$$\frac{X^2}{1.00 \times 10^{-3}} = 1.75 \times 10^{-5}$$

$$X = 1.32 \times 10^{-4} M = [H^+]$$

$$\text{Po lo que: } pH = -\log (1.32 \times 10^{-4}) = 3.88$$

$$pOH = 14.00 - 3.88 = 10.12$$

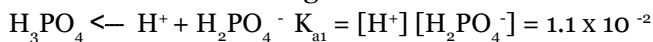
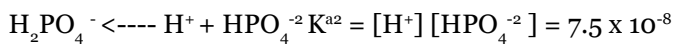
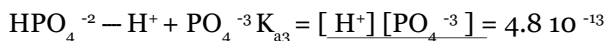
ÁCIDOS POLIPRÓTICOS

Se ha mencionado que hay ácidos que ceden un solo ion hidronio por molécula y bases que producen un solo ion hidróxido por molécula. En realidad, hay muy pocas bases que ceden más de un ion hidróxido, pero en cambio hay muchos ácidos que tienen en sus estructuras más de un átomo de hidrógeno ácido por molécula. Los ácidos capaces de dar más de un ion hidronio se llaman polibásicos o polipróticos y los términos dibásicos, tribásicos, etc. Indican el número de hidrógenos disponibles.

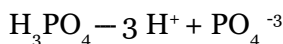
Muchos ácidos y muchas bases son llamados polifuncionales, es decir, tienen más de un protón o un ion hidróxido ionizable. Estas sustancias se ionizan por etapas, y para cada uno de ellos se puede



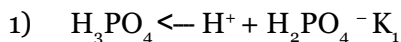
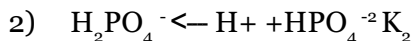
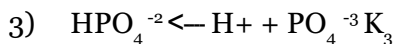
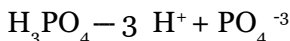
escribir una constante de equilibrio. Por ejemplo, la ionización del ácido fosfórico es como sigue:



La ionización total es la suma de estos pasos individuales, y la constante de ionización total es el producto de las constantes individuales de ionización



La suma es la siguiente:



La constante total será:

$$K_a = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = 3.96 \times 10^{-22}$$

Los valores de K_a de las diferentes etapas de los ácidos polipróticos se hacen progresivamente más pequeños porque la carga negativa va incrementándose y hace más difícil la disociación del siguiente protón.



SOLUCIONES AMORTIGUADORAS

Una solución amortiguadora, tampón o buffer, se define como una solución que resiste el cambio de pH cuando se agrega una pequeña cantidad de ácido o base o cuando se diluye la solución. Esto es muy útil para mantener el pH para una reacción en su valor óptimo. La acción reguladora o buffer, es la propiedad que tienen algunas soluciones de mantener prácticamente constante su concentración de ion hidrógeno, aun cuando se le agregue ácido o base en pequeña proporción.

Frecuentemente, es necesario preparar soluciones que sean capaces de mantener o regular, dentro de ciertos límites, la concentración de los iones hidronio o oxhidrilo, o sea, el pH.

La solución que posee tal propiedad, se denomina solución reguladora o buffer, se dice que posee “acidez de reserva” y “alcalinidad de reserva”. Las soluciones reguladoras se clasifican en ácidas y básicas, las ácidas, consisten en la mezcla de un ácido débil con una sal que contenga el anión del ácido. Las básicas, contendrán una base débil con una sal que contenga el catión de la base.

El efecto regulador de estas soluciones, depende del valor de la concentración de los componentes de la mezcla que está disponible para reaccionar ante el agregado de un ácido o un base fuerte y evitar por neutralización, que varíe demasiado el pH del medio en el cual está la solución reguladora.

La cantidad de ácido o base que se puede añadir sin causar un gran cambio en el pH está determinada por la capacidad amortiguadora de la solución. Esta se determina por las concentraciones de HA y A^- . Cuánto mayor sean estas concentraciones, mayor cantidad de ácido o base puede tolerar la solución.



Para calcular el pH o pOH de una solución reguladora, sólo es necesario conocer, las concentraciones del ácido o base débil, la de la sal fuerte conjugada y la

Una solución amortiguadora consiste en una mezcla de un ácido débil y su base conjugada, o una base débil y su ácido conjugado a concentraciones o relaciones predeterminadas. Es decir, se tiene una mezcla de un ácido débil y su sal o una base débil y su sal. Considérese un amortiguador de ácido acético-acetato. El equilibrio que gobierna este sistema es



Pero, ahora, como se ha agregado una fuente de iones acetato al sistema, por ejemplo, acetato de sodio, la concentración de iones hidrógeno no coincide ya con la concentración de iones acetato. La concentración de iones hidrógeno es:

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

Despejando iones hidrógeno se tiene

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

Si se toma el logaritmo negativo de cada lado de esta ecuación se tiene:

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

$$\text{pH} = \text{pKa} - \log \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]}$$



Al invertir el último término logarítmico, éste se vuelve positivo:

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

Esta forma de la ecuación de la constante de ionización se llama ecuación de **HENDERSON HASSELBALCH**. Es útil para calcular el pH de una solución de un ácido débil que contiene su sal. Se puede escribir una forma general para un ácido débil HA que se ioniza a su sal:



$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{Ácido}]}$$

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{aceptor de protones}]}{[\text{Donador de protones}]}$$

EJEMPLO

Suponer una solución que sea 0.1 M en ácido acético y 0.1 M en acetato de sodio. Empleando las relaciones ya consideradas calcular el pH de la solución ($K_a = 1.80 \times 10^{-5}$)



Aplicando equilibrio se tiene:

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

Despejando iones hidrógeno se tiene

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



Reemplazando datos se tiene

$$[H^+] = (1.80 \times 10^{-5}) \times \underline{(0.1)} = 1.80 \times 10^{-5}$$

$$(0.1)$$

Cálculo de pH

$$pH = -\log (1.8 \times 10^{-5}) = 4.75$$

Aplicando la ecuación de Henderson-Hasselbalch

$$pH = pK_a + \log \frac{[Ac^-]}{[HAc]}$$

Reemplazando datos

$$pH = -\log (1.80 \times 10^{-5}) + \log \frac{(0.1)}{(0.1)} =$$

$$(0.1)$$

$$pH = 4.75$$

Ahora supongamos que se agregue 0.005 moles de hidróxido de sodio a 1 litro de esta solución sin cambio. Esto neutralizará 0.005 moles de ácido acético, dando 0.005 de ion acetato adicionales.

$$[HAc] = 0.1 - 0.005 = 0.095 \text{ mol/litro}$$

$$[AC^-] = 0.1 + 0.005 = 0.105 \text{ mol/ litro}$$

Reemplazando datos se tiene

$$[H^+] = (1.80 \times 10^{-5}) \underline{(0.095)} = 1.62 \times 10^{-5}$$

$$(0.105)$$

$$pH = -\log (1.62 \times 10^{-5}) = 4.79$$

Supongamos que se agrega a un litro de la solución original 0.005 moles de HCl, también sin cambio de volumen. Suponiendo, que el ion hidrógeno así agregado reacciona completamente con los iones



acetato presentes en alta concentración, para dar ácido acético, se tiene que:

$$[\text{HAC}] = 0.1 + 0.005 = 0.105 \text{ mol/litro}$$

$$[\text{AC}^-] = 0.1 - 0.005 = 0.095 \text{ mol/litro}$$

Reemplazando datos se tiene

$$[\text{H}^+] = (1.80 \times 10^{-5}) \frac{(0.105)}{(0.095)} = 1.99 \times 10^{-5}$$

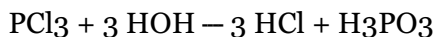
$$(0.095)$$

$$\text{pH} = -\log(1.99 \times 10^{-5}) = 4.70$$

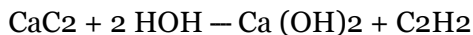
HIDRÓLISIS

Etimológicamente, la palabra hidrólisis significa descomposición por medio del agua. La ionización del agua, aunque muy escasa, da lugar a un tipo de reacción conocida con la denominación de hidrólisis, que puede definirse como la reacción de una sustancia (átomo, molécula o ion) con los iones del agua (H^+ , OH^- o ambos) para formar dos productos, si que tenga lugar ninguna transferencia de electrones (reacción redox).

Si alguno o ambos iones del agua se consumen en un proceso irreversible, la hidrólisis es necesariamente completa. Este tipo de reacción es característico de algunos compuestos binarios de los no metales, por ejemplo,

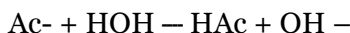


Y de los compuestos binarios de un metal y un no metal que no son sales, como



Si la reacción con los iones del agua es reversible, se establece un sistema en equilibrio y la extensión de la reacción depende de varios factores. Este caso está representados por la clásica reacción de hidrólisis de las sales:

- a) Reacción de los aniones de ácidos débiles (aniones básicos), por ejemplo,



Una disolución de acetato sódico es débilmente alcalina ante los indicadores, es decir, en ella $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$, como resultado de la eliminación de parte del ion H^+ del agua por reacción con Ac^- , con acumulación consiguiente de OH^- , tal como exige $K_{\text{H}_2\text{O}}$. La K_e de la reacción puede formularse en la forma usual:

Como la concentración del agua permanece constante prácticamente en soluciones diluidas, la expresión matemática del equilibrio para la reacción hidrolítica será:

$$K_{\text{hidrólisis}} = \frac{[\text{HAc}] [\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-] [\text{H}_2\text{O}]} = \frac{[\text{HAc}] [\text{OH}^-]}{[\text{Ac}^-]}$$

CONSTANTE DE HIDRÓLISIS

La reacción del ion de una sal con el agua es semejante a la reacción de ionización que se presenta en los electrólitos débiles. Los dos tipos de reacciones son reversibles y por regla general también el grado de avance de la reacción, es pequeño en la hidrólisis de la sal y por tanto, aplicable la ley del equilibrio químico a las reacciones que comprenden la hidrólisis de los iones producidos por las sales a disociarse. Esta aplicación, se hace de la misma manera que en el caso de los electrólitos débiles.



La constante de equilibrio para las reacciones de hidrólisis o hidrolíticas, se denomina como constante de hidrólisis (K_h), y en términos de la definición de ácido base según Bronsted; esta constante es equivalente a la constante de ionización de los electrólitos débiles. Sin embargo, no hay ninguna diferencia entre las dos constantes de K_a y la K_h como en el caso de la sal de acetato correspondiente

EQUILIBRIO QUÍMICO EN SISTEMAS HETEROGÉNEOS

Un sistema en el cual los componentes se encuentran en diferentes estados físicos bien definidos, es un sistema heterogéneo, es decir, este tipo de sistemas abarca a componentes que pueden estar en más de un estado físico.

Expresado de otra manera, un equilibrio en un sistema heterogéneo, es el se produce en una solución saturada con un electrólito muy poco soluble, estableciéndose el equilibrio entre lo no soluble y lo poco que se solubilizó del electrólito en forma de iones.

SOLUBILIDAD

Un compuesto iónico al estado sólido, se acepta que está constituido exclusivamente por iones y éstos se encuentran distribuidos simétricamente, de acuerdo con el tipo de red cristalina. La distribución de este arreglo, está determinada fundamentalmente por el diámetro de los iones. En la red cristalina, los iones se mantienen en sus relativas posiciones debido a la acción de las fuerzas electrostáticas resultantes de las cargas que tienen los iones. Para poder romper esta red cristalina, se hace necesario superar sus fuerzas electrostáticas.



En el proceso de tener un electrólito en solución, se acepta que se establece una interacción entre las moléculas polares del agua y los iones del cristal, en donde los dipolos de las moléculas del agua se orientan de tal manera, que puedan ejercer una fuerza separativa y poder así, vencer las fuerzas de atracción que existen entre los iones del cristal. Para que un compuesto sea fácilmente soluble, se requiere más energía para destruir o disolver sus cristales, que la energía de solvatación debe ser mayor que la energía de formación de la red cristalina.

La energía de solvatación será entonces la que se necesita para que se realice la combinación de iones o moléculas del soluto con las del solvente. Esta energía proviene de dos fuentes:

La atracción de los dipolos de las moléculas del solvente hacia los iones del cristal y la reacción química que se presenta entre los iones y las moléculas del solvente y formar así iones hidratados con la liberación correspondiente de energía. Siendo dos las fuentes de energía que actúan en el proceso de disolución de un cristal, no es fácil establecer cuál es la energía que debe tomarse más en cuenta en la solvatación. Por esto, se acepta que la solubilidad de una sal es proporcional a la magnitud de los factores de energía: la energía de solvatación y la que posee la red cristalina.

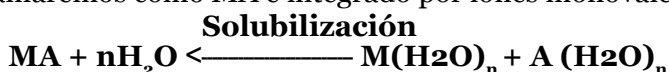
Los electrólitos en los que la energía de su red cristalina es muy grande, no son muy solubles; asimismo, los compuestos que forman. Pero aun siendo pequeña su solubilidad, lo poco que se disuelve, pasa en solución en forma de iones y la reacción que se efectúa para que se produzcan los iones procedentes del electrólito sólido es reversible, por lo tanto, se establece un equilibrio entre los iones que están en solución y el soluto no disuelto.



Como en toda reacción reversible, el equilibrio es dinámico, es decir, una reacción avanzará en la dirección que tienda al desprendimiento de los iones del cristal en la superficie de éste, y la otra, que es contraria, será la que trate de que se depositen los iones sobre la superficie del cristal.

Un equilibrio de este tipo, se puede alterar de manera que una reacción predomine sobre la otra, ya sea por medio de un cambio en la temperatura o de la concentración de los iones incluidos con el equilibrio.

Considerando que se trata de un electrólito muy poco soluble que llamaremos como MA e integrado por iones monovalentes se tendrá:



Cristalización

En donde “n” es un número indeterminado de moléculas de agua que se pueden combinar con los iones que se forman.

EQUILIBRIOS QUE INCLUYEN PRECIPITADOS

Una de las aplicaciones más importantes de la ley de acción de masas es el estudio del equilibrio entre un electrólito poco soluble y los iones que emite en solución.

Gran parte de las más importantes operaciones de laboratorio incluyen sustancias sólidas además de soluciones. Interesa, por consiguiente, tanto la formación de sustancias sólidas por reacciones que se producen en solución, como la disolución de sólidos una vez formados. En ambos casos, o sea en reacciones de precipitación y en reacciones en las que se produce disolución de precipitados, se encuentran en equilibrios de tipo heterogéneo.



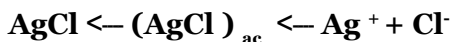
EQUILIBRIO EN SOLUCIONES SATURADAS DE ELECTROLITOS POCOS SOLUBLES

En una solución saturada con un electrólito, el equilibrio que se establece entre lo no disuelto y sus iones, es un estado dinámico balanceado entre dos reacciones opuestas. Una de ellas, es la reacción de disolución, en la cual, los iones son desprendidos del cristal formándose iones hidratados solubles y la otra, la de cristalización o precipitación, haciendo que los iones disueltos de cargas eléctricas contrarias se pongan en contacto, y al hacerlo, se neutralicen éstas, se pierda el agua de hidratación y precipiten en la superficie del cristal, acomodándose de acuerdo con el sistema de cristalización y formar, así, parte de lo insoluble.

Cuando las sustancias tienen solubilidad limitada y se excede su solubilidad, los iones de la porción disuelta existen en equilibrio con el material sólido, los llamados compuestos insolubles por lo general muestran esta propiedad.

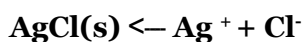
EXPRESIÓN DE LA CONSTANTE DEL PRODUCTO DE SOLUBILIDAD

Ningún compuesto, por poco soluble que sea, es completamente insoluble. Una solución saturada es por definición aquella en la que el soluto no disuelto está en equilibrio con la solución. Si el soluto en estudio es una sal como cloruro de plata y sulfato de bario en agua, una pequeña porción se disolverá, la solución saturada contiene iones de la sal, resultando equilibrios como éste



El precipitado tendrá una solubilidad definida, es decir, una cantidad definida que se disolverá en, g/litro o mol/litro, a una temperatura dada (una solución saturada). Por lo regular existe una pequeña cantidad de compuesto no disociado en equilibrio en las fases acuosas (por ejemplo, en el orden de 0.1%), y su concentración es constante.

En una disolución acuosa saturada de cloruro de plata, tiene lugar el equilibrio siguiente:



Aplicando los criterios de equilibrio se tiene la siguiente expresión:

$$K_e = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl sólido}]}$$

$$[\text{AgCl sólido}]$$

Pero el AgCl sólido está en estado patrón (actividad unidad), y el equilibrio es independiente de la cantidad del sólido en contacto con la disolución.

$$K_e = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl sólido}]}$$

$$[\text{AgCl sólido}]$$

El producto de las dos constantes da lugar a una constante nueva

$$K_e \times [\text{AgCl sólido}] = K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

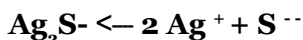
El equilibrio queda, por tanto, representado por la constante del producto de solubilidad, **Kps**

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

Como la concentración de los iones se expresa en moles por litro, Kps tendrá en este caso las dimensiones (moles/litro)². Cuando una molécula de un ion poco soluble origina más de un ion de la misma



clase, la concentración de dicho ion debe figurar con el exponente correspondiente. Por ejemplo:



Y su constante es

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{S}^{--}]$$

En este K_{ps} tiene las dimensiones (moles/litro)³.

En general, el producto de solubilidad de un compuesto **es el producto de las concentraciones molares de los iones constituyentes, cada uno elevado a la potencia de su coeficiente estequiométrico en la ecuación del equilibrio**. El valor del K_{ps} indica la solubilidad de un compuesto; mientras más pequeño sea el K_{ps} menos soluble será el compuesto.

También se le define como: **En una solución saturada de un soluto poco soluble, el producto de las concentraciones de los iones formados expresadas en molaridad y en donde cada concentración está elevada a un número que es el aparece como coeficiente en la reacción de disociación ya balanceada, es igual a una constante de equilibrio del producto de solubilidad, del electrólito, representado por K_{ps} , en general, se abrevia y simplemente se dice, el producto de solubilidad, esta constante tiene un valor determinado a una temperatura específica.**

Como el valor numérico de la K_{ps} depende de la concentración de los iones que se formen en una sal poco soluble, este valor nos dará, una indicación de la solubilidad de una sal.



Un valor alto de la Kps, significará que se trata de una sal un poco más soluble, un valor muy pequeño de la Kps, corresponde a una sal muy insoluble.

Por ejemplo, en los siguientes compuestos de cobre:

Cloruro de cobre, CuCl Kps = $1. \times 10^{-7}$

Sulfuro cuproso, Cu_2S Kps = 2.0×10^{-47}

Según los valores respectivos de sus Kps, el sulfuro cuproso presenta un valor más pequeño, entonces, es una sal mucho menos soluble, es decir, es una sal muy insoluble **en comparación con el cloruro cuproso**.

PRODUCTO IÓNICO (Q)

Considerar una solución acuosa que contenga iones Ag^+ y Cl^- a 25 °C. Cualquiera de las siguientes condiciones puede darse:

- ☐ La disolución no está saturada (o está insaturada)
- ☐ La disolución está saturada
- ☐ La disolución está sobresaturada

Si se relaciona “Q”, llamado el producto iónico, para representar el producto de las concentraciones molares de los iones elevados a una potencia igual a sus coeficientes estequiométricos:

$$Q = [\text{Ag}^+]_0 [\text{Cl}^-]_0$$

El subíndice recuerda que éstas son las concentraciones iniciales y que no necesariamente corresponden a las concentraciones en el equilibrio. Las posibles relaciones entre Q y Kps son:

$$Q < Kps$$



$$[\text{Ag}^+]_o [\text{Cl}^-]_o < 1.6 \times 10^{-10} \text{ Disolución insaturada}$$

$$Q = K_{ps}$$

$$[\text{Ag}^+]_o [\text{Cl}^-]_o = 1.6 \times 10^{-10} \text{ Disolución saturada}$$

$$Q > K_{ps}$$

$$[\text{Ag}^+]_o [\text{Cl}^-]_o > 1.6 \times 10^{-10} \text{ Disolución sobresaturada}$$

El cloruro de plata precipitará hasta que el producto de las concentraciones iónicas sea igual a 1.6×10^{-10} .

LA SOLUBILIDAD MOLAR Y LA SOLUBILIDAD

El valor de K_{ps} indica cuán soluble es un compuesto iónico en agua; mientras mayor sea el K_{ps} más soluble será el compuesto. Hay otras dos cantidades que expresan la solubilidad de una sustancia; la solubilidad molar, esto es el número de moles de soluto en un litro de una solución saturada (mol/litro); y la solubilidad, es decir, el número de gramos de soluto en un litro de una disolución saturada (g/litro). Estas expresiones se refieren a la concentración de disoluciones saturadas a alguna temperatura dada (25 °C) .

CÁLCULO DE LA KPS A PARTIR DE LA SOLUBILIDAD

Para determinar la K_{ps} de una sal poco soluble (que debe ser un electrólito fuerte), es necesario saber la cantidad de sal que se solubiliza en determinado volumen de agua y relacionar esta concentración arbitraria, a la molaridad para poder aplicar el principio de K_{ps} . La K_{ps} , que para muchas sales se ha determinado experimentalmente, como norma a 25 °C y siendo un valor conocido, podemos determinar por medio del principio de la K_{ps} , la solubilidad ya sea de una sal o de sus iones, conociendo la reacción de disociación y su peso molecular.



EJEMPLO

Calcular el Kps del sulfato de plata si su solubilidad molar es de 1.5×10^{-2} mol /litro.

La ecuación del equilibrio de solubilidad



Relación estequiometría: $1 \text{ mol Ag}_2\text{SO}_4 = 2 \text{ moles de Ag}^+ = 1 \text{ mol SO}_4^{2-}$

Por lo tanto, cuando 1.5×10^{-2} moles de Ag_2SO_4 se disuelven en 1 litro de disolución, las concentraciones son

$$[\text{Ag}^+] = 2 (1.5 \times 10^{-2} \text{ M}) = 3.0 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 1.5 \times 10^{-2} \text{ M}$$

La Kps es igual a

$$\text{Kps} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{SO}_4^{2-}] = (3.0 \times 10^{-2})^2 (1.5 \times 10^{-2})$$

$$= 1.4 \times 10^{-5}$$

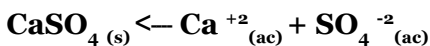
EJEMPLO

La solubilidad del sulfato de calcio es de 0.67 g/litro. Calcular el valor del Kps para el sulfato de calcio

cálculo de la molaridad

$$\frac{0.67 \text{ g CaSO}_4}{1 \text{ litro}} \times \frac{1 \text{ mol CaSO}_4}{136.2 \text{ g CaSO}_4} = 4.9 \times 10^{-3} \text{ mol /L}$$

El equilibrio de solubilidad es



Donde: $1 \text{ mol CaSO}_4 = 1 \text{ mol Ca}^{2+} = 1 \text{ mol SO}_4^{2-}$

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 4.9 \times 10^{-3} \text{ M}$$



Cálculo de Kps:

$$Kps = [Ca^{+2}] [SO_4^{-2}] = (4.9 \times 10^{-3}) (4.9 \times 10^{-3}) = 2.4 \times 10^{-5}$$

EJEMPLO

¿Cuál será la solubilidad en gramos por litro de sulfato de bario (233.43 g/mol), si su Kps a 25 °C, es igual a 1.1×10^{-10}



X x

Como es un electrólito fuerte, cada molécula de sulfato de bario que se disocia da lugar a un ion bario y a un ion sulfato en forma equimolar 1:1, por lo cual:

$$\text{Por definición: } Kps = [Ba^{+2}] [SO_4^{-2}] = 1.1 \times 10^{-10}$$

$$Kps = [x] [x]$$

$$\text{De donde: } x = \sqrt{1.1 \times 10^{-10}} = 1.04 \times 10^{-5}$$

Los gramos /litro de iones bario es. $\frac{1.04 \times 10^{-5} \text{ mol}}{\text{litro}} \times \frac{137.36 \text{ g Ba}}{1 \text{ mol}} = 0.01439 \text{ g/litro}$

$$\text{los gramos/litro de iones sulfato es } = \frac{1.04 \times 10^{-5} \text{ mol}}{\text{litro}} \times \frac{96 \text{ g } SO_4^{-2}}{1 \text{ mol}} = 0.001 \text{ g/litro}$$

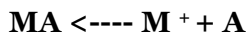
EL Kps Y LA TEMPERATURA

Referente al equilibrio químico, se estableció que un cambio de la temperatura del sistema en cuestión afecta el valor de la constante de equilibrio y como la constante del producto de solubilidad no es más que una variante especial de la constante de equilibrio, se acepta que una alteración en la temperatura, hará que cambie el valor de Kps. También se ha visto que la velocidad de reacción se incrementa, al



elevarse la temperatura. En el caso de considerar la reacción general de disociación de un electrólito fuerte poco soluble, tal como:

solubilización



Sólido

Cristalización iones en solución

Este sistema reversible estará en equilibrio, si la temperatura permanece constante, pero si se elevará la velocidad de reacción en ambas direcciones y por lo tanto, aumentará la velocidad de solubilización o disolución, así como la velocidad de cristalización o precipitación. Sin embargo, los incrementos en ambos sentidos no tienen el mismo valor y por tanto para cada temperatura diferente, se tendrá también un valor distinto de la Kps.

Por otra parte, la solubilidad en la mayoría de las sustancias, tanto las solubles como las poco solubles aumenta al elevarse la temperatura; consecuentemente, los valores de la Kps son mayores a medida que la temperatura se va elevando.

CÁLCULO DE LAS CONCENTRACIONES ADECUADAS DE LOS IONES PARA OBTENER UNA BUENA PRECIPITACIÓN O DISOLUCIÓN

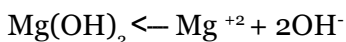
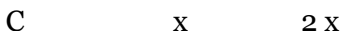
Se necesita conocer la concentración adecuada del reactivo para producir la precipitación del ion que se desea. Si conocemos la concentración de uno de los iones que están en solución de una sal poco soluble, podemos determinar la concentración del otro ion que puede permanecer en solución, mediante la aplicación de la expresión de Kps, ya que el equilibrio entre lo disuelto y no disuelto debe seguir siendo el mismo.



EJEMPLO

Se quiere saber que concentración de iones hidróxido se necesita para precipitar el ion magnesio que está en una solución en forma de hidróxido de magnesio, si se sabe que la concentración de iones magnesio en la solución es igual a 0.01 M y la Kps del hidróxido de magnesio es igual a 1.2×10^{-11}

La reacción de disociación del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ es



Pero: $x = 0.01 \text{ M}$

Aplicando Kps se tiene: $K_{ps} = [\text{Mg}^{+2}] [\text{OH}^-]^2$

$$\begin{aligned} \text{Reemplazando datos: } K_{ps} &= [x] [2x]^2 = (0.01) (2x)^2 = 1.2 \times 10^{-11} \\ 4x^2 &= 1.2 \times 10^{-11} = \frac{1.2 \times 10^{-9}}{(0.01)} = \frac{0.3 \times 10^{-9}}{4} \end{aligned}$$

$$x = \sqrt{3 \times 10^{-10}} = 1.7 \times 10^{-5}$$

$$\text{Como } 2x = [\text{OH}^-] = 2 \times 1.7 \times 10^{-5} = 3.4 \times 10^{-5} \text{ M}$$

El valor obtenido, nos indica que, si a la solución se adiciona una cantidad mayor de iones hidróxido que la calculada tendrán que precipitar todos los iones magnesio en forma de hidróxido de magnesio, para que se siga manteniendo como constante el valor de Kps.

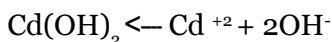


DETERMINACIÓN DE LAS CONCENTRACIONES DE LOS IONES QUE ESTAN EN EQUILIBRIO EN UNA SOLUCIÓN SATURADA

Es importante conocer las concentraciones de los iones que están en equilibrio con su sal, en una solución acuosa saturada.

EJEMPLO

¿Cuáles serán las concentraciones de los iones cadmio e hidroxilo en una solución acuosa saturada de hidróxido de cadmio? $K_{ps} = 2 \times 10^{-14}$



Aplicando K_{ps} se tiene: $K_{ps} = [\text{Cd}^{+2}] [\text{OH}^-]^2$

$$\text{Reemplazando datos: } K_{ps} = [\text{x}] [2\text{x}]^2 = (\text{x}) (2 \text{x})^2 = 2 \times 10^{-14}$$
$$4\text{x}^3 = 2 \times 10^{-14} = \underline{2 \times 10^{-14}} = 5 \times 10^{-15}$$

4

$$\text{X}^3 = 5 \times 10^{-15} = 1.7 \times 10^{-15} \text{ M}$$

$$\text{Como } 2\text{x} = [\text{OH}^-] = 2 \times 1.7 \times 10^{-5} = 3.4 \times 10^{-5} \text{ M}$$

La concentración de lo que estará disuelto de la sal de cadmio será $1.7 \times 10^{-5} \text{ M}$

EFEECTO DEL ION COMUN EN LA SOLUBILIDAD

El efecto del ion común sobre un precipitado (sólido), el cual está en equilibrio con sus iones disueltos. Se debe aceptar que si una solución contiene un soluto electrólito fuerte poco soluble.



La solución será saturada y los iones de la sal que están en la fase líquida, estarán en equilibrio con lo no disuelto de la sal.

Por lo tanto, al incrementar la concentración de uno de los iones mediante la adición extra de una solución o de una sustancia sólida soluble que contenga un ion idéntico, hará que se disminuya la concentración del otro ion (si es un par de iones formados en solución), para que se siga satisfaciendo con el mismo valor, la K_{ps} de la sal.

Esto repercute en una disminución de la cantidad de sal que estaba disuelta, es decir, con la ayuda de un ion común, tendrá que disminuir aún más, la cantidad de sal que estaba disuelta. En otras palabras, haremos que precipite casi completamente (según el valor de la adición que se haga) lo poco que estaba disuelto de la sal.

Hacer un precipitado menos soluble por medio del efecto del ion común, se emplea frecuentemente en el análisis, con el objeto de que disminuya la concentración de un ion que está en solución. Una práctica usual, es el agregar un pequeño exceso del agente precipitante (donde se encuentra precisamente el ion común), para conseguir una precipitación lo más completa posible del ion en cuestión.

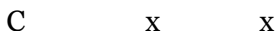
Por otra parte, debe evitarse un agregado excesivo del ion común, porque se puede realizar una redisolución ya sea por efecto de neutralización de la sal o por formación de iones complejos. Esta aplicación del principio de Le Chatelier se llama el efecto del ion común, una será menos soluble si existe ya en la disolución alguno de sus propios iones.



EJEMPLO

Si a un litro de una solución acuosa saturada con cloruro cuproso le adicionamos 5 g de cloruro de sodio, ¿Qué cantidad del cloruro cuproso en g/litro quedará disuelto después del agregado del cloruro de sodio? Si su $K_{ps} = 1.8 \times 10^{-7}$ (suponer que no hay variación del volumen después de la adición).

La reacción es



Donde

$$[\text{Cu}^{+1}] = [\text{x}] = [\text{Cl}^{-1}]$$

$$\text{En la expresión de } K_{ps} = [\text{Cu}^{+1}] [\text{Cl}^{-1}] = 1.8 \times 10^{-7} =$$

$$\text{x}^2 = 1.8 \times 10^{-7} = \sqrt{1.8 \times 10^{-7}} = 4.24 \times 10^{-4}$$

Cálculo de la molaridad de los 5 g de NaCl que se van a adicionar
5 gr NaCl x 1 mol = 0.08554 M

$$58.45 \text{ g NaCl}$$

Como el NaCl es un electrólito fuerte



$$\text{x} \qquad 0.0855 \text{ M}$$

El ion cloruro, actuará como el ion común. La concentración de los iones cloruro del NaCl, más la concentración de los iones cloruro que están en la solución saturada de cloruro cuproso, será la nueva y total concentración de los iones cloruro, después de la adición. Con la explicación precedente, la expresión de la K_{ps} es la siguiente



$$K_{ps} = [x] (x + 0.0855) = [x] (4.24 \times 10^{-4} + 0.0855) = 1.8 \times 10^{-7}$$

$$0.085924x = 1.8 \times 10^{-7}$$

$$X = 1.8 \times 10^{-7} = 2.094 \times 10^{-6} \text{ M es igual a la } [Cu^{+1}] = [CuCl]$$

$$0.085924$$

En g/litro de CuCl será

$$\frac{2.094 \times 10^{-6} \text{ mol} \times 99 \text{ g CuCl}}{\text{Litro} \quad 1 \text{ mol}} = 2.073 \times 10^{-4} \text{ g/litro de CuCl solubles}$$

PRECIPITACIÓN FRACCIONADA

Las separaciones del análisis se fundamentan en las diferentes solubilidades de las sustancias. En las reacciones de precipitación, estas diferencias de solubilidad permiten la precipitación fraccionada, es decir, la precipitación de una sustancia (o de un grupo de sustancias) en condiciones en que no precipiten otras. (Del mismo modo, las diferencias de solubilidad permiten la disolución selectiva de una sustancia o de un grupo de sustancias de una mezcla de sustancias sólidas). Si se tiene las siguientes sustancias insolubles

$$K_{ps} \text{ del AgCl} = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$K_{ps} \text{ del AgI} = 8.3 \times 10^{-17}$$

Supongamos una disolución $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ en ion cloruro y $1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ en ion yoduro, a la cual se añade lentamente y de forma continua ion plata. Se sobrepasará K_{ps} del AgI y precipitará AgI antes de que se alcance K_{ps} del AgCl.

A esta conclusión se llega calculando la concentración de ion plata necesaria para alcanzar el equilibrio de solubilidad de cada sal. Para AgI,



$$[\text{Ag}^+] = K_{ps} = (8.3 \times 10^{-17}) = 8.3 \times 10^{-14}$$

$$[\text{I}^-] (1.0 \times 10^{-3})$$

Para AgCl se tiene

$$[\text{Ag}^+] = K_{ps} = (1.8 \times 10^{-10}) = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$[\text{I}^-] (1.0 \times 10^{-3})$$

Como la concentración de ion plata necesaria para alcanzar el equilibrio de solubilidad del AgI es menor que la necesaria para el AgCl, aquél precipitará en primer lugar. Adiciones de ion plata en cantidades superiores a $8.3 \times 10^{-14} \text{ M}$ originarán solamente precipitación de AgI, hasta que la concentración de ion plata alcance el valor 1.8×10^{-10} , concentración de saturación del cloruro de plata para la concentración existente de ion cloruro. En el momento justo en que empiece a precipitar cloruro de plata, es decir, en que $[\text{Ag}^+]$ sea ligeramente superior a 1.8×10^{-10} , la concentración de ion yoduro habrá descendido, por precipitación de AgI, a un valor

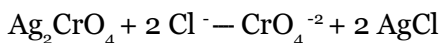
$$[\text{I}^-] = \frac{K_{ps}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{(8.3 \times 10^{-17})}{1.8 \times 10^{-10}} = 4.6 \times 10^{-8}$$

$$[\text{Ag}^+] (1.8 \times 10^{-10})$$

Hasta este momento, el ion yoduro ha estado separándose del cloruro por precipitación fraccionada de AgI.

TRANSFORMACIÓN DE LOS COMPUESTOS INSOLUBLES

Si una suspensión acuosa de un ion poco soluble se añade un ion que forme un compuesto menos soluble con uno de los iones del precipitado, el primer compuesto se transforma en el segundo. Por ejemplo, la adición de ion cloruro a una suspensión de cromato de plata hace que éste se transforme en cloruro de plata:



La transformación se observa con facilidad, el cromato de plata es rojo anaranjado, al añadir el ion cloruro, desaparece el sólido rojo por transformación en un precipitado blanco de cloruro de plata que queda en suspensión en una disolución amarilla de cromato.

La transformación tiene lugar porque la concentración de ion plata en el equilibrio de solubilidad con la cantidad de cloruro presente, es menor que la concentración de ion plata en la disolución saturada de cromato de plata. Hasta un cierto momento pueden coexistir cromato y cloruro de plata sólidos, pero si la concentración de ion cloruro se hace suficientemente alto, todo el cromato de plata se transformará en cloruro de plata. Los valores de K_{ps} permiten el cálculo de las concentraciones de equilibrio.

Para el cromato de plata K_{ps} es 1.3×10^{-12} ; para el cloruro de plata K_{ps} es 1.8×10^{-10} . En una disolución saturada de ambas sales

Para el cloruro de plata:

$$\begin{aligned} [Ag^+] [Cl^-] &= 1.8 \times 10^{-10} \\ [Ag^+] &= \frac{(1.8 \times 10^{-10})}{[Cl^-]} \end{aligned}$$

Para el cromato de plata:

$$[Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = 1.3 \times 10^{-12}$$

Despejando iones plata:

$$[Ag^+]^2 = \frac{(1.3 \times 10^{-12})}{[CrO_4^{2-}]}$$

IONES COMPLEJOS

Los átomos metálicos que tienen pocos electrones en sus capas electrónicas más externas tienden a perder estos electrones



cediéndolos a otros átomos, adquiriendo así la configuración electrónica estable del gas inerte anterior más cercano. Del mismo modo, los átomos no metálicos que poseen cerca de ocho electrones en la capa externa tienden a ganar electrones procedentes de otros átomos, adquiriendo así la configuración electrónica estable del gas inerte posterior más cercano. Por ejemplo, en la reacción del sodio con el cloro, se transfiere un electrón desde el átomo de sodio al de cloro, formándose un ion sodio y un ion cloruro:

..

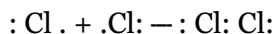


.. ..

Los iones de carga opuesta se encuentran sujetos en la red del cristal de cloruro de sodio por fuerzas que principalmente son electrostáticas. Este tipo de enlace químico, originado mediante la transferencia de un electrón de un átomo a otro, recibe el nombre de enlace electrovalente o polar.

Algunos átomos pueden completar un octeto de electrones por compartición de electrones entre algunos átomos. <varios elementos no metálicos completan un octeto de electrones compartiendo electrones con otros átomos del mismo elemento, formando moléculas diatómicas, por ejemplo:

..



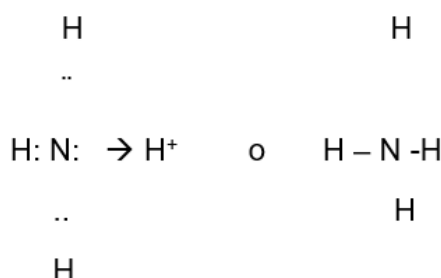
..

El cloro molecular, Cl_2 , puede representarse por $\text{Cl}-\text{Cl}$, indicando el guión situado entre los átomos un par de electrones compartidos



entre ambos. El enlace químico formado por la compartición de electrones entre átomos, de forma que cada uno de éstos contribuye con un electrón al par compartido, se conoce como enlace covalente o no polar.

Los átomos que poseen pares no compartidos de electrones pueden contribuir con un par a la unión con otros átomos deficitarios de electrones. El átomo de nitrógeno del amoníaco tiene un octeto completo de electrones y en él hay un par de electrones no compartidos; el ion hidrógeno (átomo de hidrógeno que ha perdido su electrón de valencia) adquiere una configuración estable aceptando dos electrones donados por el átomo de nitrógeno del amoníaco:



Un enlace químico formado por la compartición de un par de electrones procedente íntegramente de un átomo se llama covalente coordinado o semipolar. En las formas gráficas este tipo de enlace se representa mediante una flecha que va del donador al receptor de electrones.

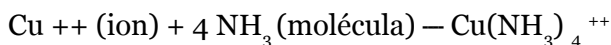
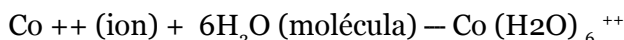
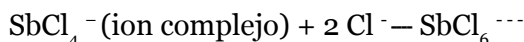
La sustancia que actúa como donador, se llama ligando y se representa por L en las fórmulas y ecuaciones generales. En la formación de complejos el ligando es normalmente una molécula neutra (H_2O , NH_3 , muchos compuestos orgánicos, especialmente los que contienen nitrógeno) o un anión (Cl^- , CN^- , SO_4^{--})



Muchos cationes forman complejos en solución con diversas sustancias que tienen un par de electrones no compartidos (por ejemplo, en un átomo de N, O o S en la molécula.) capaces de satisfacer el número de coordinación del metal (el ion metálico es un ácido de Lewis (aceptor de pares electrónicos). El número de moléculas del agente complejante, llamado ligando, dependerá del número de coordinación del metal y del número de grupos complejantes en la molécula del ligando.

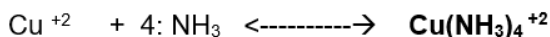
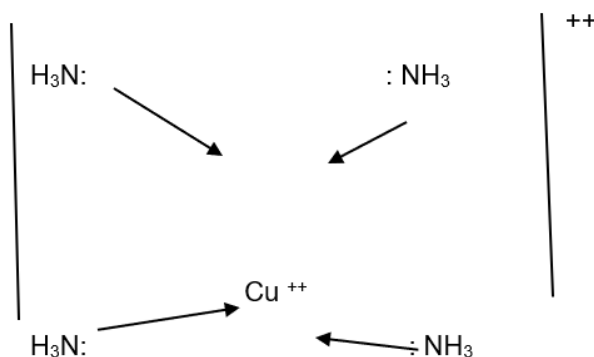
LOS EQUILIBRIOS DE IONES COMPLEJOS

Algunos iones metálicos, en especial los de los metales de transición, forman iones complejos en disolución. Un ion complejo puede definirse como un ion que contiene un catión de un metal central enlazado a una o más moléculas o iones. En dicha unión no debe tener lugar ningún fenómeno redox. Ejemplos:



El enlace entre el ion central metálico y el ligando es covalente coordinado. Por ejemplo, el amoníaco es un agente complejante con un par de electrones no compartidos complejantes del ion cobre





Aquí, el ion cobre actúa como un ácido de Lewis y el amoníaco como una base de Lewis. El ion cobre $^{+2}$ (hidratado) es azul pálido en solución, en tanto que el complejo de amoníaco (amoniacal) es azul índigo.

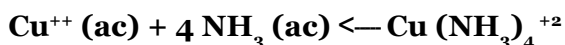
El número de enlaces que pueden incidir sobre un ion central se llama número de coordinación del ion y es una de sus características. El número máximo de coordinación está relacionado con la posición del elemento en el sistema periódico. El número de valencia de los complejos, es el número de valencia o carga del ion complejo formado es la suma algebraica de las cargas de los componentes.

CONSTANTES DE FORMACIÓN

Una medida de la tendencia de un ion metálico específico a formar un ion complejo en particular está dada por la constante de formación llamada también constante de estabilidad., que es la constante de equilibrio de la formación de un ion complejo, mientras mayor sea la constante más estable será el ion complejo.



Por ejemplo, la formación del ion $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}$ visto anteriormente puede expresarse como:



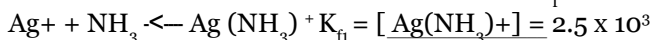
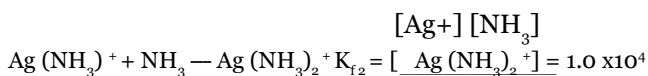
Cuya constante de formación es

$$K_f = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}]}{[\text{Cu}^{+2}] [\text{NH}_3]^4} = 5 \times 10^{13}$$

$$[\text{Cu}^{+2}] [\text{NH}_3]^4$$

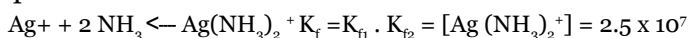
El valor muy grande de K_f en este caso indica la gran estabilidad del ion complejo en la disolución y da cuenta de la muy baja concentración de los iones cobre (II) en el equilibrio.

El amoníaco también hará complejo con el ion plata para formar un complejo incoloro. Dos de estas moléculas de amoníaco forman complejo con cada ion plata en un proceso por etapas, pudiéndose escribir una constante de equilibrio para cada una de ellas, que es lo que se ha llamado constante de formación. K_f :



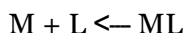
$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)^+][\text{NH}_3]$$

La reacción total es la suma de las dos etapas y la constante total de formación es el producto de las constantes de formación por etapas:



$$[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2$$

Para la formación de un complejo simple 1:1, por ejemplo:



La constante de formación se representa de la siguiente manera:

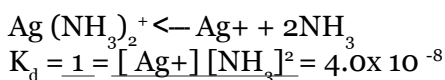


$$K_f = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

$$[M][L]$$

Esta constante de formación también se llama constante de estabilidad (K_{est}.)

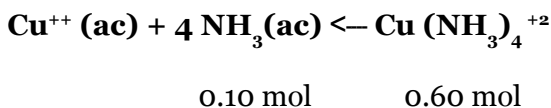
Se podrían escribir los equilibrios en el sentido opuesto, como disociaciones. Si se hace esto, los términos de concentración se invierten en las expresiones de constantes de equilibrio. Entonces, las constantes de equilibrio simplemente son los valores recíprocos de las constantes de formación, y se llaman constantes de inestabilidad K_i o constantes de disociación K_d. Ejemplo:



$$K_f = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2}$$

EJEMPLO

Se mezclan 0.10 moles de sulfato de cobre y 0.60 moles de amoníaco y se diluyen a un litro. K₄, constante acumulativa para las cuatro etapas de la coordinación es 1.07×10^{12} . Calcular [Cu⁺⁺] en la disolución.



Aplicando equilibrio químico se tiene

$$K_4 = \frac{[Cu(NH_3)_4^{+2}]}{[Cu^{+2}][NH_3]^4} = 1.07 \times 10^{12}$$

El valor alto de K₄ indica que la reacción es bastante completa. En la reacción, 0.10 moles de Cu⁺⁺ se combinan con 0.40 moles de NH₃



formándose aproximadamente 0.10 moles de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}$ y quedando 0.20 moles de NH_3 en exceso

$$[\text{Cu}^{++}] = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}]}{K_4 \cdot [\text{NH}_3]^4} = \frac{0.10}{(1.07 \times 10^{-12})(0.20)^4} = 5.9 \times 10^{-11}$$

$$K_4 \cdot [\text{NH}_3]^4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{++}]}{[\text{Cu}^{++}]}$$



CAPÍTULO V

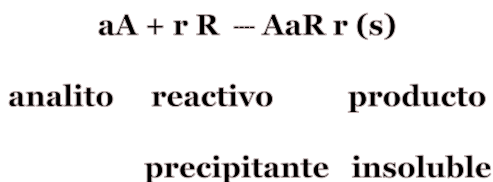
MÉTODOS GRAVIMÉTRICOS

El *análisis* gravimétrico es un de los métodos más exactos y precisos de análisis macrocuantitativo. En este proceso, el analito se convierte selectivamente en una forma insoluble. El precipitado separado se seca o se incinera y finalmente se pesa. A partir del peso del precipitado y un conocimiento de su composición química, se puede calcular el peso del analito en la forma deseada.

Se refiere a las mediciones de peso, consiste en separar y pesar, en un estado de mayor pureza, después de un tratamiento adecuado, un elemento o compuesto de composición conocida, que se encuentra en una solución estequiométrica definida con la sustancia que se determina.

PRINCIPIOS GENERALES

Un método de análisis gravimétrico por lo general se basa en una reacción química siguiente:



En donde “a” son las moléculas de analito A, que reaccionan con “r” moléculas de reactivo precipitante R. El producto AaRr es por regla general una sustancia débilmente soluble que se puede pesar como tal después de secarla, o se puede calcinar para formar otro compuesto de composición conocida y después pesarlo. Estos



métodos están basados en mediciones de masa en una balanza analítica, un instrumento que produce datos muy exactos y precisos.

CLASIFICACIÓN

Los métodos gravimétricos se clasifican en base a la forma en que se efectúa la separación de la sustancia a determinar. Los más importantes son:

- Métodos por volatilización o desprendimiento
- Métodos por precipitación
- Métodos gravimétricos del electroanálisis

1. MÉTODOS DE VOLATILIZACIÓN, DESPRENDIMIENTO, DE EXTRACCIÓN POR DESTILACIÓN.

Los métodos por volatilización y por desprendimiento consisten esencialmente en eliminar componentes en forma de compuestos volátiles. Estos métodos consisten en determinar un analito bajo la forma de un producto gaseoso o volátil, este se desprende y está sujeto a ser medido. Esta eliminación se puede efectuar:

- Por simple calentamiento al aire o en corriente de un gas inerte
- Por tratamiento con un reactivo que transforme el componente que se desea eliminar en un compuesto volatilizable
- Por tratamiento con un reactivo, que transforme el componente que se desea determinar en un compuesto no volátil.
- Por simple calentamiento con una temperatura controlada de una estufa.

La determinación por volatilización puede ser de dos tipos:



■ MÉTODOS DIRECTOS

Si la sustancia volatilizada se pesa absorbiéndola previamente en un medio absorbente apropiado. La sustancia volátil que se requiere analizar se pesa absorbiéndola previamente en una sustancia especial que actúa como absorbente, ejemplo: Determinación de bióxido de carbono (CO_2) que se recoge en un colector pesado, por ejemplo, con cal sodada (mezcla de CaO y NaOH), y que por el aumento de la masa del colector, se calcula la cantidad de CO_2 que se absorbió.

■ MÉTODOS INDIRECTOS

Se pesa el residuo sólido que queda después de haber eliminado el compuesto volátil. Este compuesto se determina en base a las diferencias de pesada. Ejemplo: a determinación de humedad en una muestra tratada a $100 - 110^\circ\text{C}$; por espacio de 1 ó 2 horas, elimina el agua que contiene y por diferencia de pesada se calcula el contenido de H_2O .

2. MÉTODOS DE PRECIPITACIÓN

El componente que se determina se precipita de la solución, en forma de un compuesto escasamente soluble, se filtra para separarlo y se le pesa. Por la masa del precipitado tratado adecuadamente y su relación ponderal se calcula el contenido del elemento que se determina.

En la precipitación gravimétrica, el analito es convertido a un precipitado poco soluble. Este precipitado es luego filtrado, lavado para eliminar impurezas, convertido a un producto de composición conocida por un tratamiento de calor adecuado y después se le pesa.



MÉTODOS DE PRECIPITACIÓN

Los métodos de precipitación son los más importantes del análisis gravimétrico.

REQUISITOS FUNDAMENTALES

No todos los precipitados insolubles son adecuados para el análisis gravimétrico, estos productos que se forman deben cumplir ciertas exigencias o condiciones. En el análisis por precipitación se distinguen dos formas:

1. FORMA PRECIPITADA

Después de preparar la solución, el siguiente paso consiste en efectuar la precipitación. La forma precipitada es el compuesto que se precipita a partir de la solución empleando un reactivo precipitante.

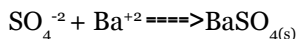
Idealmente, un agente gravimétrico debe reaccionar de manera específica, o por lo menos selectivamente, con el analito. Los reactivos específicos, los cuales no son muy comunes, reaccionan solo con una especie química. Los reactivos selectivos, que son más comunes, reaccionan con un número limitado de especies químicas.

Además de la especificidad y selectividad, el reactivo precipitante ideal debe reaccionar con el analito para formar un producto que:

- Sea fácil de filtrar y de lavar para eliminar contaminantes
- Cuente con una suficiente baja solubilidad para evitar la pérdida de analito durante la filtración y el lavado
- No deben reaccionar con componentes de la atmósfera
- Sea de composición química después de ser secado o calcinado.

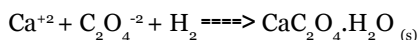


Ejemplos: En la determinación de azufre se convierte en sulfato y en medio ácido se precipita con cloruro de bario, formando un precipitado blanco de sulfato de bario (forma precipitada)



Forma precipitada

En el caso del análisis de calcio se precipita con el reactivo precipitante oxalato de amonio en medio neutro o ligeramente amoniacal en forma de oxalato de calcio, precipitado de color blanco.



Forma precipitada

Las exigencias que se presentan a la forma precipitada son:

- El componente deseado ha de haber precipitado cuantitativamente, es decir, que la parte del constituyente deseado que quede en solución debe ser una fracción despreciable y debe ser inferior al peso más pequeño que pueda detectarse con la balanza analítica (0.1 mg. o 0.01 mg.). Esta debe poseer una solubilidad suicientemente escasa, sin lo cual es prácticamente imposible obtener una precipitación completa del analito que se determina.
- El precipitado ha de ser puro, es decir, no debe quedar contaminada con las sustancias solubles que hay en solución disolución: El precipitado debe permitir la separación fácil de estas impurezas en los pasos de filtración y lavado.
- El precipitado ha de tener forma y tamaño adecuado para su manipulación en el resto de las operaciones analíticas posteriores. Es deseable también que la estructura del precipitado permita efectuar con bastante rapidez la filtración y el lavado para eliminar las impurezas, los precipitados de cristales relativamente grandes son



fácil de filtrar porque no obturan los poros del filtro, debido a su superficie poco desarrollada, absorben débilmente sustancias extrañas de la solución, que son fácilmente eliminados por lavado.

- Los precipitados amorfos o gelatinosos como el $\text{Fe}(\text{OH})_3$, tienen una superficie bien desarrollada y por tanto absorben fuertemente de la solución las sustancias extrañas, difícilmente eliminadas por lavado, además la filtración se opera muy lentamente.
- Es necesario que la forma precipitada se convierta bastante fácil y completamente ponderable.

2. FORMA PODERABLE O DE PESADA

Es el compuesto que se pesa para obtener el resultado final del análisis. En algunos casos la forma precipitada y la ponderable, pueden representar el mismo compuesto. Los requisitos que deben cumplir estas formas con:

- Debe tener una composición definida y conocida.
- Debe presentar estabilidad química.
- Debe obtenerse a partir de la forma de precipitación a temperatura relativamente baja y ser estables a temperaturas más elevadas.
- El factor gravimétrico del constituyente buscado debe ser pequeño, esto es importante cuando la muestra contiene solamente pequeñas cantidades del constituyente que se determina.



ETAPAS DEL ANÁLISIS GRAVIMÉTRICO.

Un análisis gravimétrico consiste en un número de operaciones importantes diseñadas para obtener un precipitado puro y filtrable adecuado para luego pesarse.

Comprende las siguientes etapas:

- 1.- Secado.
- 2.- Pesada.
- 3.- Disolución.
- 4.- Precipitación Selectiva.
- 5.- Filtrado y Lavado.
- 6.- Secado y/o Calcinación del precipitado.
- 7.- Pesada final del precipitado.

ELECCIÓN DEL REACTIVO PRECIPITANTE

Las exigencias mencionadas anteriores que se presentan a los precipitados determinan la elección del reactivo precipitante, debe tener en cuenta las siguientes condiciones:

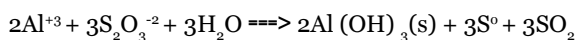
1. El reactivo precipitante conviene que sea una sustancia volátil, es decir, si su presencia no es eliminada por lavado se volatilizará en la calcinación.

Ejemplo, el Fe^{+3} se precipita por esta razón con NH_4OH o no con NaOH , el Ba^{+2} no se precipita con Na_2SO_4 , si no con H_2SO_4 , Ag^+ se precipita con HCl y no con NaCl . En otros casos los precipitados se deben lavar con esmero, Ejemplo el Cu^{+2} se precipita con NaOH pero no con NH_4OH en cuyo exceso el precipitado se disuelve.



2. El reactivo precipitante que elegir debe precipitar solamente el elemento o ión de interés, es decir, debe ser un reactivo selectivo o específico.

Ejemplo, el Al^{+3} se precipita con NH_4OH y se pesa como Al_2O_3 . Si en la solución esta presente el Fe también precipita y se pesará en estas condiciones. En este caso conviene emplear el $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ que reacciona con el Al_{+3} según la ecuación:



Precipitado

3.- Cuando no se encuentra un reactivo precipitante específico, se debe recurrir al enmascaramiento de los iones que interfieren en la determinación, es decir, fijarlos en complejos estables que no se precipitan por el reactivo dado, están presentes en la solución pero no participan en la reacción. Caso contrario se eliminan por otro procedimiento.

CANTIDAD DE REACTIVO PRECIPITANTE

La formación de precipitados tiene lugar sólo en el caso de que el producto de concentraciones (o de actividades) de los iones respectivos supere la magnitud del producto de solubilidad del compuesto precipitando a una temperatura dada.

Ejemplo: Para una solución de PbSO_4 se puede escribir la siguiente expresión:

$$[\text{Pb}^{+2}] [\text{SO}_4^{-2}] = \text{PbSO}_4 = 1.6 \times 10^{-8}$$

Si el Kps es:

$$[\text{Pb}^{+2}] [\text{SO}_4^{-2}] < 1.6 \times 10^{-8}$$



Por ejemplo, es menor que la magnitud de Ps, a una temperatura dada, la solución resulta no saturada respecto a PbSO_4 , y el precipitado de esta sal no se forma.

Si el producto iónico es mayor, el PS se ha superado, es decir,

$$[\text{Pb}^{+2}] [\text{SO}_4^{-2}] > 1.6 \times 10^{-8}$$

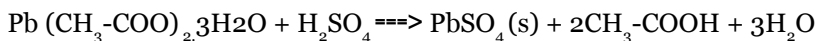
la solución resulta sobresaturada respecto al sulfato de plomo y este comienza a precipitarse produciendo una disminución paulatina de la concentración de los iones y cuando su producto se iguala a la magnitud del Ps del precipitado, entre el precipitado y la solución se establece un equilibrio dinámico y la post-precipitación cesa.

El análisis gravimétrico, la precipitación se considera prácticamente completa si la cantidad del compuesto por precipitar que permanece en la solución se halla fuera de la cantidad mínima pesable por la balanza, es decir, no supera 0.1 mg. - 0.0 mg. (recordar que no existe sustancias absolutamente insolubles en el agua), por eso el valor de Ps es siempre mayor que cero.

Para que la precipitación de un ión sea completa, es necesario tomar una cantidad suficientemente de reactivo precipitante, que no pueda calcular por la ecuación de la reacción:

EJEMPLO

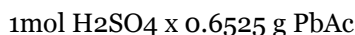
Suponer que se quiere determinar el contenido de plomo en acetato de plomo $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{-COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, mediante la precipitación del Pb^{+2} por el ácido sulfúrico. Calcular el volumen de H_2SO_4 necesario:



Peso del acetato = 0.6525 g.



De acuerdo con la reacción se tiene:



Reemplazando valores se tiene lo siguiente

$$\frac{0.6525 \text{ g PbAc} \times 98.08 \text{ g H}_2\text{SO}_4}{380 \text{ g PbAc}} = 0.1682\text{g} = 0.2000\text{g H}_2\text{SO}_4$$

Puesto que el reactivo precipitante se utiliza como solución de una concentración determinada, se debe pasar de la masa de ácido sulfúrico encontrada al volumen de su solución.

Suponer que se emplea una solución de 10 g. H₂SO₄ por 100 ml. En este caso el volumen necesario de la solución precipitante se determina así:

$$\frac{100 \text{ ml}}{10 \text{ g H}_2\text{SO}_4} \times 0.2000 \text{ g H}_2\text{SO}_4 = 2 \text{ ml}$$

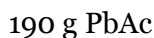


Si la concentración de la solución precipitante se expresa como molaridad y suponiendo que la concentración del H₂SO₄ es igual a 0.5 M. El volumen es

$$\frac{380 \text{ gr PbAc} \times 0.5 \text{ M}}{1\text{M}} = 190 \text{ g PbAc}$$

Cálculo del volumen de H₂SO₄ necesario

$$\frac{0.6525 \text{ g PbAc} \times 1000\text{ml H}_2\text{SO}_4}{190 \text{ g PbAc}} \times 0.5\text{M} = 3.43\text{ml}$$



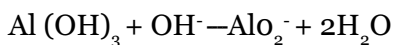
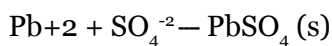
- La precipitación de una sustancia utilizando una cantidad equivalente de reactivo precipitante (la que corresponde a la ecuación de reacción) es muy incompleta. Utilizando un



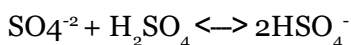
exceso de reactivo precipitante se puede obtener una precipitación mucho más completa de esta sal.

- Para disminuir las pérdidas a la solubilidad del precipitado, en el análisis gravimétrico se utiliza generalmente un exceso de 50% de reactivo precipitante (es decir 1.5 más del teórico).
- Tener en cuenta que un exceso demasiado grande de precipitante puede ser perjudicial, puesto que en vez de disminuir la solubilidad del precipitado la aumenta.

EJEMPLO



Un gran exceso de ácido provoca la solubilidad del precipitado por:



- La utilización de una cantidad de reactivo muy grande es inadmisibles porque diversos electrolitos fuertes presentes en la solución generalmente aumentan la solubilidad del precipitado.
- El aumento de la solubilidad de los precipitados en presencia de electrolitos se denomina efecto salino.

TAMAÑO DE PARTÍCULA Y FILTRABILIDAD DE LOS PRECIPITADOS

Un precipitado deseable para el trabajo gravimétrico es aquellos formados por partículas grandes, porque éstas son fáciles de filtrar y lavar para eliminar impurezas. Además, los precipitados de este tipo



son generalmente más puros que los precipitados conformados por partículas finas.

FACTORES QUE DETERMINAN EL TAMAÑO DE PARTÍCULA DE LOS PRECIPITADOS

El tamaño de partícula de los sólidos formados por precipitación varía enormemente. En un extremo están las suspensiones coloidales, cuyas partículas diminutas son invisibles a simple vista (10^{-7} a 10^{-4} cm de diámetro). Las partículas coloidales no muestran una tendencia a sedimentarse en la disolución y son difíciles de filtrar. En el otro extremo están las partículas con dimensiones del orden de décimas de milímetro a mayores.

La dispersión temporal de esas partículas en la fase líquida es conocida como una suspensión cristalina. Las partículas de una suspensión cristalina tienden a sedimentarse espontáneamente y son fáciles de filtrar.

La formación de precipitados ha sido estudiada durante muchos años, pero el mecanismo mediante el cual ocurre el proceso no es del todo comprendido. No obstante, lo que sí es seguro es que el tamaño de partícula de un precipitado está afectado por la solubilidad del precipitado, la temperatura, las concentraciones de los reactivos y por la velocidad a la cual estos son mezclados. El efecto neto de estas variables puede ser considerado, por lo menos cualitativamente, al suponer que el tamaño de partícula está relacionado con una sola propiedad del sistema llamada sobresaturación relativa.

CONDICIONES PARA LA PRECIPITACIÓN ANALÍTICA

Una disolución sobresaturada es una disolución inestable, que contiene una mayor concentración del soluto que una disolución



saturada. Como el exceso de soluto precipita con el tiempo, la sobresaturación disminuye a cero. Para incrementar el tamaño de partícula de un precipitado minimice la sobresaturación relativa durante la formación del precipitado.

La sobresaturación es una condición en la cual una fase en solución contiene más precipitado disuelto del que puede estar en equilibrio con la fase sólida. En general es una condición transitoria, en particular cuando hay presentes algunos cristales de la fase sólida, aunque algunas soluciones pueden conservarse en estado sobresaturado durante tiempo considerable bajo ciertas condiciones.

Se dice que una solución es sobresaturada cuando contiene una concentración de soluto superior a la que tiene una solución saturada. La sobresaturación se puede definir matemáticamente como:

$$\text{Sobre saturación} = Q - S$$

Donde:

Q = Concentración del soluto en la solución en un instante dado.

S = Concentración de equilibrio en una solución saturada.

Idealmente, un precipitado analítico debería estar formado por cristales de tamaño grande para poderlos filtrar con facilidad. Los cristales perfectos estarían libres de impurezas en el anterior y presentarían una superficie de contacto mínima para la absolución de impurezas.

En el análisis gravimétrico es importante obtener un precipitado puro y bien formado, de tamaño de partícula bastante grande como para poder filtrarlo y lavarlo con facilidad.



En 1925, Von Weirmarn descubrió que el tamaño de partícula de los precipitados es inversamente proporcional a la sobresaturación relativa de la solución en el curso de la precipitación:

$$\text{Sobresaturación Relativa} = \frac{Q - S}{S}$$

Donde:

Q = Concentración molar de los reactivos mezclados antes de que ocurra la precipitación, es decir en la etapa de inducción.

S= Solubilidad molar del precipitado cuando el sistema ha alcanzado el equilibrio.

Generalmente, las reacciones de precipitación son tan lentas que, aun cuando el reactivo precipitante sea añadido gota a gota a la disolución de un analito, es probable que se produzca cierta sobresaturación. Experimentalmente indica que el tamaño de la partícula de un precipitado varía inversamente con la sobresaturación relativa durante el tiempo en el que se agrega el reactivo. Entonces, cuando $(Q - S/S)$ es grande la precipitación tiende a ser coloidal, y cuando $(Q-S/S)$ es pequeña, es más probable la formación de un sólido cristalino

Según lo anterior se tiene lo siguiente:

- La velocidad de precipitación aumenta conforme la sobresaturación relativa aumenta.
- Por consiguiente, para obtener un precipitado puro de tamaño de partícula grande, la sobresaturación relativa deberá ser tan baja que la velocidad de precipitación sea lenta.



- Para obtener el mejor precipitado posible sería necesario ajustar las condiciones para que Q tenga el valor más bajo posible y S sea relativamente grande.
- Se debe evitar que S no sea muy grande, porque de lo contrario la precipitación no será cuantitativa.

MECANISMOS DE FORMACIÓN DE LOS PRECIPITADOS

La formación de un precipitado es un fenómeno físico al igual que químico, pues en ella intervienen un proceso físico y un proceso químico. La reacción física consiste en general de dos procesos, nucleación y crecimiento cristalino.

Una vez preparada la solución problema en etapas previas; las siguientes etapas corresponden a la precipitación selectiva del ion de interés por acción de un reactivo precipitante al estado de solución. La formación del precipitado a partir de una solución tiene lugar en las siguientes etapas:

- a) Nucleación o formación de núcleos.
- b) Crecimiento de las partículas.

NUCLEACIÓN O FORMACIÓN DE NÚCLEOS

La nucleación es un proceso en el cual un número mínimo de átomos, iones, o moléculas se unen para formar un sólido estable. Los precipitados se forman por la nucleación y por el crecimiento de partícula. Si predomina la nucleación, se producirá un gran número de partículas muy pequeñas. Si predomina el crecimiento de partícula, se obtendrá un menor número de partículas de mayor tamaño.



La nucleación ocurre por formación, en una solución sobresaturada, de las partículas más pequeñas de un precipitado capaces de crecimiento espontáneo.

Después de mezclar los agentes responsables de la precipitación, hay un periodo de inducción antes de que ocurra la nucleación. Este periodo es un lapso de tiempo donde después de mezclar los reactantes no reaccionan, este periodo varia según el precipitado, en unos casos es corto (caso del AgCl) o muy largo (Ejemplo BaSO_4). En la mayoría de los casos la nucleación se efectúa en forma espontanea, casi tan pronto como se mezclan los agentes precipitantes.

Depende de 2 factores:

- a) Naturaleza de los reactantes.
- b) Concentración.

Este periodo consiste en que, para todo precipitado, existe un número de iones o de moléculas necesario como mínimo para que se produzca una segunda fase estable en contacto con la solución. Esto es, mientras no se reúna este número mínimo de iones o de moléculas en una cierta disposición ordenada, no puede formarse en la solución una fase sólida con un tiempo de existencia finito.

La nucleación es el proceso de formación de pequeñas partículas imperceptibles, los primeros núcleos que se forman son demasiados diminutos para verse, en unos casos, se encontró que cada núcleo contiene solo 4 moléculas ($1 \text{ mol} = 10^{23} \text{ moléculas}$).

La velocidad a la cual se forman los núcleos en el seno de una solución depende del grado de sobresaturación. Si este es bajo, la velocidad es baja, por otra parte, en una solución altamente sobresaturada la velocidad de nucleación llega a ser muy elevada (por



cada mol de iones precipitado presente, se forma de 10^9 a 10^{12} núcleos).

CRECIMIENTO DE LAS PARTÍCULAS

El segundo proceso es el crecimiento cristalino consiste en el depósito de iones de la solución sobre las superficies sólidas que ya han sido nucleadas. Es el crecimiento de las partículas o núcleos ya formados en la solución. Este crecimiento sólo puede empezar cuando están presentes núcleos formados. El crecimiento del núcleo se lleva a cabo en 3 dimensiones y se debe a que los cationes y aniones en solución chocan con las partículas pequeñas y se adhieren a su superficie por enlaces químicos. Así se produce una red cristalina tridimensional.

El crecimiento está influido por:

1. Naturaleza específica de los iones.
2. Concentración.
3. Velocidad de agitación.
4. Temperatura de la solución.
5. Impurezas en la superficie.

PRECIPITADOS COLOIDALES

Las partículas colodales individuales son tan pequeñas que no pueden retenerse en filtros ordinarios. Además, y no se sedimentan en la disolución por la influencia de la gravedad. Es posible coagular o aglomerar, las partículas individuales de la mayoría de los coloides para producir una masa amorfa filtrable que se sedimentará en la disolución.



La coagulación puede ser acelerada mediante calor, agitación o por adición de un electrólito al medio. Las suspensiones colodales son estables porque todas las partículas del coloide tienen cargas positivas y negativas y se repelen unas a otras. Las cargas provienen de cationes o aniones que están unidos a la superficie de las partículas. El proceso mediante el cual los iones son retenidos sobre la superficie de un sólido es conocido como adsorción (es un proceso en el cual una sustancia gas, líquido o sólido, es retenida sobre la superficie de un sólido, en cambio, absorción es la retención de una sustancia dentro de los poros de un sólido).

La adsorción de iones en un sólido iónico se origina por las fuerzas de unión normales que son las responsables del crecimiento cristalino. El tipo y aumento de iones retenidos sobre la superficie de una partícula coloidal depende de muchas variables. La carga sobre una partícula coloidal formada en un análisis gravimétrico es determinada por la carga de la red del ion que está en exceso cuando se ha completado la precipitación.

ION DE ADSORCIÓN PRIMARIA.

Los precipitados formados siempre tienen algunos iones absorbidos en su superficie. Dependiendo de cual se encuentre en exceso, el catión de la red cristalina o el anión de la red cristalina se absorberán durante la precipitación.

Sus características son:

- a) Es el ión de la red cristalina que está en exceso.
- b) Está unido mediante enlaces químicos.



c) Esta fijo sobre la superficie del precipitado.

d) Forma la capa de absorción primaria.

Por ejemplo:

Si se precipita sulfato añadiendo cloruro de bario en exceso, se tiene lo siguiente:

1) Inicialmente se forma el núcleo de BaSO_4 en presencia del exceso de Ba^{+2}

2) Los iones Ba^{+2} se absorberán en la superficie del precipitado. Estas partículas quedan estabilizadas por la absorción primaria de iones Ba^{+2}

El ion absorbido de la red cristalina (bario) se denomina ión de absorción primario (puede absorberse otro ion Na^+ o NO_3^- que impurifica el precipitado). El ion de la red cristalina que está en exceso predomina fuertemente como ion de absorción primario. A consecuencia de esto, la superficie del precipitado tendrá carga positiva o negativa, dependiendo de que catión o anión de la red cristalina esté en exceso.

IONES CONTRARIOS O CONTRAION

Para compensar esta carga, se atraen iones de carga opuesta a las porciones de solución que se encuentran rodeando a las partículas de precipitado. **Estos iones se denominan iones contrario o contraiones.** Esta capa de iones contrarios contiene otros cationes y aniones.

El ion contrario que el precipitado absorbe con más fuerza es el de carga más alta, entre iones de la misma carga del ion contrario suele



ser el que forma un compuesto menos soluble con el ion de absorción primaria.

Si la solución contiene aniones cloruro, nitrato y perclorato, el ion contrario predominante será el nitrato. El nitrato de Bario es mucho menos soluble que el cloruro de Bario o el perclorato de Bario.

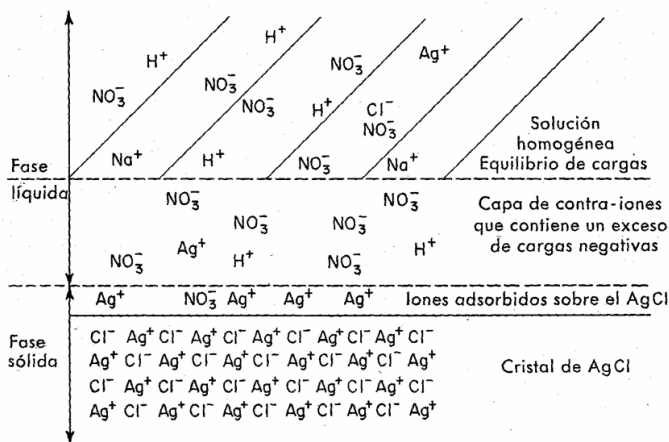
Las características del ion contrario o contraiones son:

- 1.- Presenta carga opuesta al ion de absorción primaria.
- 2.- Unido mediante atracción electrostática.
- 3.- Está débilmente unidos en la solución que rodea al precipitado.
- 4.- Forma la iónica secundaria.

El esquema muestra una fila de iones de plata y de cloruro alternantes, en la superficie de una partícula de, cloruro de plata. Si en las aguas madres hay exceso de iones plata, la capa primaria absorbida consistirá de iones plata y la superficie adquirirá una carga positiva neta. Las moléculas de agua son polares, por lo que pueden ser absorbidas moléculas de agua en la capa primaria sobre la superficie de la partícula.

Además, forma una segunda capa de iones, la capa iónica secundaria absorbida se llama la capa de contraiones (formada por iones nitrato).





Condiciones en la superficie de un precipitado. Esquema de la sección transversal de una partícula de cloruro de plata suspendida en una solución que contiene un exceso de iones de plata.

TÉCNICAS PARA EFECTUAR UNA BUENA PRECIPITACIÓN

Para efectuar la precipitación se emplea comúnmente las siguientes técnicas:

- **Utilización de soluciones diluidas de problema y reactivo,** de esta forma Q se mantiene baja. Significa efectura la precipitación a partir de una solución diluida por la solución diluida de reactivo precipitante.
- **Adición lenta del reactivo precipitante, con buena agitación,** Se añade el precipitante gota a gota. Cuando se añade el agente precipitante con lentitud, Q se mantiene baja, la agitación impide que el agente precipitante se concentre en determinadas zonas. La agitación evita fuertes sobresaturaciones locales, al agregar el reactivo precipitante.

- Precipitación **de un pH cercano a la región ácida en donde la precipitación es cuantitativa**, muchos precipitados son muy solubles a pH ácido o bajo; por consiguiente, la velocidad de precipitación es menor.
- Precipitación **es una solución caliente**, La solubilidad S del precipitado aumenta con la temperatura; por consiguiente, un aumento de S hace disminuir la sobresaturación.
- Digestión **del precipitado**, la digestión se efectúa cuando el precipitado está en contacto con la solución madre (la solución de la cual precipitó), mientras se está calentando. La digestión hace que el precipitado “envelesca”, su superficie total disminuye y el tamaño promedio de sus partículas aumenta. La digestión ocasiona que en cierto grado las partículas pequeñas se disuelvan y vuelvan a precipitar sobre los cristales de mayor tamaño y forma más perfecta. Por último la digestión logra cierta perfección interna en la estructura cristalina del precipitado, esto se denomina “maduración” del precipitado. Las digestiones un proceso en el cual un precipitado es calentado en la disolución a partir de la cual se formó (líquido madre) y se mantiene en contacto con la disolución. Líquido madre es la disolución a partir de la cual se forma un precipitado.

La finalidad de la digestión aumenta la pureza y la posibilidad de filtrar precipitados coloidales y cristalinos.



PRECIPITACIÓN DE UNA SOLUCIÓN HOMOGÉNEA.

En este procedimiento el reactivo o ion precipitante no se adiciona como tal, sino que la precipitación se provoca generando lentamente el reactivo en el propio seno de la solución del ion a precipitar, por medio de una reacción química adecuada.

Las características que presenta son:

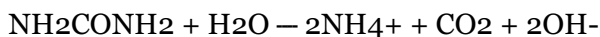
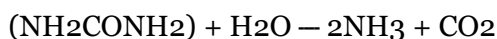
- a) La reacción de formación del reactivo es lenta.
- b) Durante el proceso de la precipitación la solución es homogénea.
- c) El reactivo precipitante no se agrega a la solución problema.
- d) La sobresaturación $Q - S$ se mantiene a un valor extremadamente bajo.
- e) Forma un precipitado muy puro y denso.
- f) Tiene lugar en toda la solución la formación gradual del sólido.

Ejemplos de Método de precipitación homogénea.

1. PRECIPITACIÓN POR MEDIO DE UREA

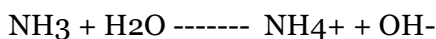
Un ejemplo importante de este tipo es el de la urea, utilizada para producir iones hidroxilo (OH^-) en la precipitación del aluminio, hierro (III), del torio y de otros iones de los metales pesados.

El reactivo precipitante se forma según la ecuación:

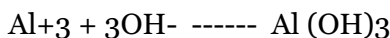


El amoníaco que se libera lentamente aumenta el pH de la solución homogénea y ocasiona que los iones metálicos que se forman hidróxidos insolubles (u óxidos hidratados) precipiten.

El amoníaco aparece lentamente en la reacción, subiendo el pH de la solución poco a poco, favoreciendo así una precipitación lenta. El NH_3 reacciona con el agua:

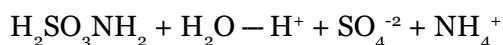


Precipitación del Al^{+3}

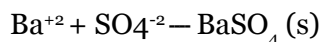


2. GENERACIÓN HOMOGÉNEA DE IONES SULFATOS

Se genera a partir del ácido sulfámico por hidrólisis y en caliente.

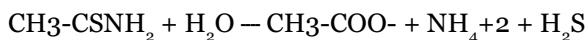


Precipitación del Ba^{+2}



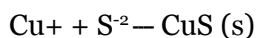
3. PRECIPITACIÓN DE SULFUROS

Se genera sulfatos a partir de la tioacetamida por hidrólisis y por calentamiento catalítico por ácido o por base, de acuerdo a la siguiente reacción:



Se utiliza para precipitar iones metálicos formando sulfuros insolubles.

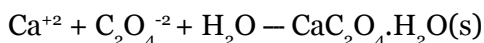
Precipitación del Cu^{+2} :



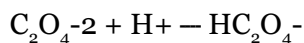
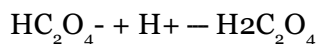
4. PRECIPITACIÓN POR CAMBIO DE pH

Modificando el pH de la solución problema se puede conseguir que el precipitado sea soluble y que este ion modificado aparezca lentamente de tal manera que se produce una precipitación homogénea, gradual y paulatinamente. El ion precipitante aparece lentamente y produce una precipitación homogénea.

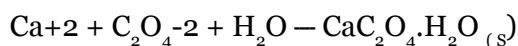
Ejemplo: Precipitación del calcio como oxalato de calcio.



Si se acidifica la solución se tiene:



Si se neutraliza la solución con NH_4OH se va generando o deja en libertad el ion precipitante $\text{C}_2\text{O}_4^{-2}$ en forma gradual y produce la precipitación del calcio:



IMPUREZAS EN LOS PRECIPITADOS

Los precipitados que se obtienen en el desarrollo de un análisis arrastran consigo diversas sustancias que contiene la solución, que impurifican o contaminan este precipitado. Las sustancias solubles que al formarse un precipitado son arrastradas por éste, se dice que quedan coprecipitadas.

Este fenómeno de coprecipitación depende de:

- a) Condiciones de precipitación.
- b) Naturaleza del precipitado.



c) Tipo y concentración de los iones presentes.

Las formas de coprecipitación son:

a) ADSORCIÓN SUPERFICIAL

En el análisis gravimétrico pueden distinguirse por lo menos cuatro tipos de coprecipitación. Uno de ellos es la adsorción superficial.

La adsorción es un proceso mediante el cual átomos, moléculas o iones se adhieren a una superficie de la fase sólida. Los precipitados amorfos y gelatinosos son apropiados para quedar contaminados por adsorción, si se tiene en cuenta la elevada superficie específica que presenta.

De las aguas madres son absorbidas iones sobre las superficies de partículas precipitadas. Esta adsorción supone una capa iónica primaria adsorbida, la cual es retenida muy fuertemente y una capa secundaria contraiónica, que está retenida de manera débil. Estos iones son arrastrados con el precipitado y por ello son causa de que el precipitado sea impuro. En síntesis el precipitado resulta impurificado por un compuesto constituido por los iones absorbidos en la superficie del sólido y los contraiones de carga opuesta presentes en la película líquida inmediatamente adyacente a la partícula.

b) OCLUSIÓN

Es un tipo de coprecipitación, en el cual las impurezas son atrapadas dentro de un cristal en crecimiento. En este caso las impurezas coprecipitadas no se hallan sobre la superficie sino en el interior de las partículas del precipitado.



Las causas de la oclusión son:

- Captura de impurezas en el proceso de cristalización.
- Adsorción en el proceso de cristalización.
- Formación de compuestos químicos entre el precipitado y las impurezas coprecipitados.

Los cristales que se forman en realidad no forman una red cristalina absolutamente regular, siempre contiene grietas, rendijas o vacíos que se llenan con la solución madre.

La mejor manera de evitar la oclusión es digerar adecuadamente o utilizar el método de reprecipitación.

El lavado no sirve para remover sustancias ocluidas.

c) INCLUSIÓN ISOMORFA

Los compuestos que tienen fórmulas del mismo tipo y cristalizan en formas geométricas similares se denominan isomorfas. Cuando las dimensiones de la red cristalina de 2 componentes isomorfos son aproximadamente igual, es posible que parte de un compuesto sustituya a otro en un cristal. Ejemplo: El MgNH_4PO_4 y MgKPO_4 son isomorfos, los radios iónicos del K^+ y del NH_4^+ son idénticos.

Durante la precipitación de Mg^{+2} como MgNH_4PO_4 el potasio sustituye a parte del NH_4^+ en los cristales del precipitado. Así el precipitado principal contiene un poco de MgKPO_4 . El error que causa es grave pero no es muy común.

d) POSTPRECIPITACIÓN

Es la separación de una segunda fase sólida después de la formación de otro precipitado. El fenómeno se produce debido a que



la segunda sustancia cristaliza lentamente de su disolución sobresaturada. Ejemplo: En la separación del calcio y el magnesio con oxalato de precipitado de oxalato de calcio debe filtrarse después de un periodo corto de digestión, caso contrario puede resultar muy contaminado por oxalato magnesico, que postprecipita

LAVADO Y FILTRADO DE PRECIPITADOS

El lavado persiguenel objetivo de eliminar las impurezas, adsorbidas sobre la superficie del precipitado, y la solución madre que lo inpregna. Las impurezas adsorbidas se hallan en equilibrio con los iones correspondientes en la solución. Por es razón, cuando durante el lavado se sustituye esta solución por agua pura p por cualquier otro líquido de lavado, en el cual la concentración de iones mencionados es igual a cero, el proceso de su desorción debe prevalecer sobre proceso de adsorción.

Las impurezas coprecipitadas, especialmente las que se encuentran en la superficie, pueden removerse lavando el precipitado después de filtrarlo. El precipitado estará húmedo debido al licor madre, que también se remueve mediante lavado. Muchos de los precipitados no se pueden lavar con agua pura, porque se produce peptización, este fenómeno es el inverso de la coagulación.

El proceso de coagulación es reversible, las partículas coaguladas tienen una capa neutra de iones primarios adsorbidos de iones contrarios. El lavado con agua diluye la capa contraria, desarrollando fuerzas de repulsión entre las partículas individuales. Por tanto, se efectúa una peptización entre las partículas coaguladas y se forman partículas coloidales que atraviesan el filtro. Esto se evita añadiendo un electrólito al agua de lavado.



El electrólito deberá ser volátil a la temperatura empleada para secar o calcinar, y no deberá disolverse en el precipitado. Por ejemplo, se emplea HNO_3 diluido como solución de lavado para el cloruro de plata. El HNO_3 substituye a la capa absorbida de Ag^+ anión $^-$ y se volatiliza al secar a 100°C . El nitrato de amonio se emplea como electrólito para lavar el óxido de fierro hidratado. Se descompone en NH_3 , HNO_3 , N_2 y óxidos de nitrógeno al secar el precipitado calcinándolo a temperaturas elevadas.

Al lavar el precipitado, debe efectuarse una prueba para determinar si el lavado ha sido completo. Esto suele hacerse probando el precipitado para ver si hay presente un ion del agente precipitante. Después de varios lavados con pequeños volúmenes de líquido, se recogen unas cuantas gotas de filtrado para efectuar la prueba.

SECADO Y CALCINACIÓN DE LOS PRECIPITADOS

Después de la filtración, el precipitado gravimétrico se calienta hasta que su masa se haga constante. El calentamiento elimina el disolvente y cualquier especie volátil arrastrada con el precipitado. Algunos precipitados también se calcinan para descomponer el sólido y obtener un compuesto de composición conocida, este nuevo compuesto se denomina con frecuencia forma de pesada.

La temperatura necesaria para que se forme un producto adecuado varía según el precipitado.

CÁLCULOS DE LOS RESULTADOS DEL ANÁLISIS GRAVIMÉTRICO

En general, los resultados de un análisis gravimétrico se calculan a partir de dos mediciones experimentales:



1. La masa de la muestra
2. La masa de un producto de composición conocida que se forma a partir del analito

Los cálculos se realizan con ayuda de los pesos atómicos y moleculares de las sustancias puras y la relación estequiométrica que guarda con el analito. El peso de un elemento o ion que se va a determinar se calcula a partir del peso del producto de composición química conocida y con la ayuda de un factor gravimétrico. El factor gravimétrico, llamado también factor químico o factor de conversión viene a ser la relación entre el peso molecular de la sustancia que se desea determinar y el peso de la sustancia que se pesó. El número de átomos o moléculas que aparecen en el numerador y en el denominador deben ser equivalentes químicamente.

$$\text{Factor gravimétrico} = \frac{\text{peso atómico o molecular de la sustancia por determinar}}{\text{Peso molecular del precipitado}}$$

Debe tenerse siempre en cuenta que el mismo número de átomos del elemento clave deberán estar presentes en el numerador del factor gravimétrico y en el denominador.

Para calcular la concentración del analito se emplea la siguiente relación gravimétrica general:

$$\% \text{ analito} = \frac{\text{Forma de pesada(g)} \times \text{Factor gravimétrico} \times 100\%}{\text{peso de muestra}}$$

APLICACIONES DE LOS MÉTODOS GRAVIMÉTRICOS

Los métodos gravimétricos se han desarrollado para la mayor parte de aniones y cationes inorgánicos, así como para especies



neutras como agua, dióxido de carbono y yodo, también se puede determinar diversas sustancias orgánicas por este método.

DETERMINACIONES GRAVIMÉTRICAS DE VARIOS ELEMENTOS

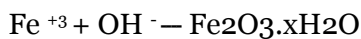
Elemento	precipitado	Sustancia pesada
Potasio	KClO_4	KClO_4
Calcio	CaC_2O_4	CaO
Aluminio	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Al_2O_3
Silicio	$\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2$	SiO_2
Fósforo	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
Azufre	BaSO_4	BaSO_4
Cloro	AgCl	AgCl
plata	AgCl	AgCl
Zinc	ZnNH_4PO_4	$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$
Escandio	Oxinato de escandio	Oxinato de escandio
Titanio	Cupferrato de titanio	TiO_2
Vanadio	HgVO_3	V_2O_5
Cromo	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Cr_2O_3
Manganeso	MnO_2	Mn_2O_3
Hierro	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Fe_2O_3
Cobalto	CoS	CoSO_4
Níquel	Dimetilglioximato de níquel	dimetilglioximato de níquel

EJEMPLO

Se tiene un mineral de hierro y se pesa 0.5000 g, se disuelve, y se precipita en forma de óxido de hierro hidratado, se calcina y pesa como Fe_2O_3 , teniendo un peso de 0.2500 g. calcular el porcentaje de hierro en la muestra.

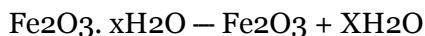
La reacción de precipitación es:





Forma precipitada

La reacción de calcinación (1000 °C) es



Forma de pesada

(1) Factor de conversión

$$\text{Factor} = \frac{2 \text{ Fe}}{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{2 (55.85)\text{g}}{159.69\text{g}}$$

(2) Porcentaje de hierro

$$\% \text{Fe} = \frac{\text{peso calcinado (g)} \times \text{factor} \times 100\%}{\text{Peso de muestra (g)}}$$

$$\frac{(2 \times 55.85 \text{ g}) \text{ Fe}}{(159.69 \text{ g}) \text{ Fe}_2\text{O}_3}$$

$$\% \text{Fe} = \frac{0.2500 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 \times (159.69 \text{ g}) \text{ Fe}_2\text{O}_3 \times 100\%}{0.5000 \text{ g de muestra}}$$

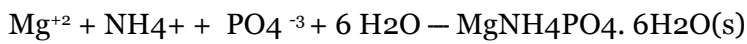
$$\% \text{Fe} = 34.97$$

EJEMPLO

El fósforo contenido en una muestra rocosa que pesa 0.5000 g recibe un tratamiento adecuado y se precipita como fosfato amónico magnesiano hidratado ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y se calcina a alta temperatura transformándose en pirofosfato de magnesio ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$). Si el producto calcinado pesa 0.2250 g, calcular el porcentaje de P_2O_7 en la muestra y el porcentaje de pureza referido a fósforo (P).

Reacción de precipitación





Forma precipitada

Reacción de calcinación



Forma pesada

(1) Cálculo del % P_2O_5

$$\% \text{P}_2\text{O}_5 = \frac{\text{peso calcinado}(\text{g}) \times \text{factor} \times 100\%}{\text{Peso de muestra}}$$

Peso de muestra

$$\text{Factor de conversión} = \frac{\text{P}_2\text{O}_5}{142\text{g}}$$

$$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 222.55 \text{ g}$$

$$142\text{g P}_2\text{O}_5$$

$$\% \text{P}_2\text{O}_5 = \frac{0.2250\text{g Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times 222.55 \text{g Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}{0.5000 \text{g}} \times 100\% = 28.71$$

$$0.5000 \text{ g}$$

(2) % de pureza como P

$$2 \times 30.9 \text{ g P}$$

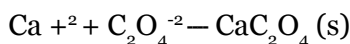
$$\% \text{P} = \frac{0.2250\text{g Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times 222.55 \text{g Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7}{0.5500 \text{g}} \times 100\% = 11.36$$

$$0.5500 \text{ g}$$

EJEMPLO

En Una muestra natural se mide 200 ml y se determina el contenido de calcio. Se precipita calcio como oxalato de calcio, se lava y calcina obteniéndose una masa de 0.1132 g. de óxido de calcio. Calcular el porcentaje de calcio que contiene la muestra

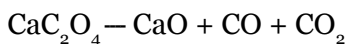
Reacción de precipitación



forma precipitada



Reacción de calcinación (1000 °C)



Forma de pesada

(1) Factor de conversión

$$\text{Factor} = \frac{\text{Ca}}{\text{CaO}} = \frac{40.08\text{g}}{56.08\text{g}}$$

(2) % de calcio

$$\% \text{ Ca} = \frac{\text{masa(g)} \times \text{factor}}{\text{Volumen muestra(ml)}} \times 100\%$$

Volumen muestra(ml)

$$= \frac{0.1132\text{g CaO} \times \frac{40.08\text{g Ca}}{56.08\text{g CaO}}}{200 \text{ ml}} \times 100\%$$

$$\% \text{ Ca} = 0.04$$

VALIDACIÓN

La validación se define como el establecimiento de pruebas documentadas que aportan un alto grado de seguridad de que un proceso planificado se efectuará uniformemente en conformidad con los resultados previstos especificados

Para validar un método analítico, se requiere, un entorno de trabajo que garantice la seguridad de los resultados que se obtengan. La garantía de la calidad de los resultados obtenidos en un laboratorio analítico requiere actuar mediante procedimientos correctos, previamente establecidos, que se definen como normas correctas del laboratorio analítico.

Otra definición empleada es que la validación se puede interpretar como el proceso de definición de las necesidades analíticas y la



confirmación de que el método en cuestión ha considerado capacidades consistentes con las que la aplicación requiere

Estas normas incluyen los siguientes aspectos:

- Buena organización funcional
- Personal de alto nivel de adiestramiento
- Instalaciones adecuadas y suficientes
- Métodos disponibles, actualizados y aprobados
- Equipos y aparatos apropiados, calificados y en buen estado de funcionamiento
- Procedimientos apropiados para la toma de muestras
- Utilización de reactivos apropiados y soluciones valoradas idóneas
- Utilización del material auxiliary, como material de vidrio y otros, apropiados y en perfectas condiciones para su uso
- Utilización de patrones y muestras de referencias correctas
- Verificación y supervisión de los resultados obtenidos y que sean auditables
- Adecuada información y comunicación de los resultados obtenidos
- Higiene y seguridad en el laboratorio
- Establecer políticas de autoinspección



TIPOS DE VALIDACION

■VALIDACIÓN PROSPECTIVA

Es la que se realiza sobre un proceso antes de que sea implementado, el cual puede darse para la fabricación de nuevos productos, cuando hay cambios fundamentales en un proceso o cuando se incorpora un equipo o Sistema para uso.

Es la validación que comúnmente se elige porque nos asegura el éxito del proceso antes de su implementación, además que se pueden elegir y controlar las variables a ensayar en el proceso.

■VALIDACIÓN RETROSPECTIVA

Es la que se realiza sobre el análisis de ensayos ya elaborados, en la cual se revisa y analiza con métodos estadísticos los parámetros físicos y los resultados analíticos de por lo menos 10 a 30 consecutivos, no debiendo existir cambios en la formulación, modificaciones de equipos o instalaciones, ni cambios en el método de ensayo. El proceso se considera válido si al menos el 95 % de los resultados analíticos cumplen con las especificaciones internas y al menos el 90 % de los controles de proceso no tienen variaciones significativas.

■VALIDACIÓN SIMULTÁNEA

Es la que produce cuando es imposible completar la validación antes de la puesta en el Mercado del producto. Se da si solo ha producido un limitado número de lotes o si los lotes no se producen frecuentemente o tal vez si la fabricación se ha producido con modificaciones y las pruebas demuestran que los parámetros estén conformes.



■REVALIDACIÓN

Se realiza cuando un método validado ha sido modificado en alguno de los pasos del procedimiento establecido, o se ha variado alguno de los instrumentos, reactivos, o material empleado originalmente, y se realiza en periodos establecidos.

VALIDACIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS

Es el establecimiento de la evidencia documental de que un procedimiento analítico conducirá, con alto grado de seguridad, a la obtención de resultados precisos y exactos, dentro de las especificaciones y los atributos de calidad previamente establecidos. Con la validación de métodos se demuestra que un método analítico es adecuado para la aplicación previa. Para demostrar que los resultados para una aplicación especial caen dentro de una desviación de medida definida, es preciso comprobar el método.

IMPORTANCIA

- Demuestra que los métodos son adecuados a los análisis propuestos en las condiciones descritas, ya que la validación es la herramienta que permite obtener las pruebas documentales al respecto.
- Trabaja con métodos que ofrecen confianza y seguridad en los resultados, lo cual a su vez minimiza el número de fallos y repeticiones permitiendo un importante ahorro de costos
- Trabajar con métodos validados permite no solo el conocimiento del método analítico sino también cumplir con las exigencias legales, con el fin de asegurar la calidad y eficacia del producto.



PLAN MAESTRO DE VALIDACIÓN (PVM)

La validación empieza con la planificación, esta planificación incluye prever la realización de todas las instancias de calibración, mantenimiento, capacitación, desarrollo de documentos, etc. que corresponda, antes de comenzar con las actividades de validación propiamente dichas.

El plan es el desarrollo planificado y sistemático de todas las actividades relacionadas que atañe al establecimiento en su totalidad y en el que se describe que equipos, sistemas, métodos y procedimientos habrán de validarse y cuando lo serán. En el documento deberá de especificarse la forma de presentación necesaria para cada documento de validación (IQ, OQ, PQ en el caso de equipos y sistemas, validación de procesos, validación de métodos analíticos) e indicar que tipo de información deberá reflejarse en cada momento.

El plan maestro de validación indicará también porque y cuando se efectuarán las revalidaciones, ya sea después de hacerse modificaciones o cambios en la ubicación de equipos o sistemas, cambios de los procesos o equipos usados en la fabricación, o cambios en los métodos de valoración o equipos utilizados en las pruebas. El orden en que cada parte del establecimiento será validada habrá de especificarse en el plan maestro de validación.

Su contenido es el siguiente:

- Objetivos
- Alcance
- Responsabilidades



- Cronograma de trabajo
- Actividad y/o proceso a realizar
- Tipo de validación
- Programación
- Fases

Identificación de las necesidades

Elaboración de los protocolos de validación

Realización de pruebas analíticas

Recopilación de datos

Análisis de resultados

Conclusiones

DESARROLLO DE UN MÉTODO ANALÍTICO

El desarrollo lógico de un método analítico transcurre en diferentes fases:

CARACTERÍSTICAS DE PRACTICABILIDAD

Han de evaluarse los parámetros de practicabilidad del método analítico: precisión exigible, sensibilidad deseable, grado de selectividad, tiempo, costo, tamaño de la muestra, cualificación del personal, tipo de equipo e instrumentación, condiciones de seguridad, etc.



CARACTERÍSTICAS DE IDONEIDAD

La puesta a punto del método analítico incluye desde los primeros estudios de tanteo con patrones, hasta la utilización del método en muestras reales que garanticen el buen funcionamiento del Sistema en el momento del análisis.

CARACTERÍSTICAS DE FIABILIDAD

Esta última etapa permitirá conocer las características de fiabilidad del método para su aplicación rutinaria dichas características son las que demuestran la capacidad de un método analítico para mantener a lo largo del tiempo los criterios fundamentales de validación.

PARÁMETROS DE VALIDACIÓN DE UN MÉTODO ANALÍTICO

Los parámetros analíticos considerados en validación son:

■ LINEALIDAD

Es la capacidad del método para proporcionar resultados que son directamente proporcionales a la concentración del analito en la muestra dentro de un rango establecido. El rango se define como el intervalo entre la concentración superior e inferior de analito para el cual se ha demostrado la correcta precisión, exactitud, y linealidad del método descrito.

■ LÍMITE DE DETECCIÓN (LOD)

Es la mínima cantidad del analito en la muestra que se puede detectar, aunque no necesariamente cuantificar bajo dichas condiciones experimentales.



■LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN (LOQ)

El límite de cuantificación de dicho método es la mínima cantidad de analito presente en la muestra que se puede cuantificar, bajo las condiciones experimentales descritas, con una adecuada precisión y exactitud. Significa un término cuantitativo

■SELECTIVIDAD

Capacidad de un método analítico para medir y/o identificar simultánea o separadamente los analitos de interés, de manera inequívocas, en presencia de otras sustancias químicas que pueden estar presentes en la muestra.

La selectividad de un método analítico se debería determinar antes de iniciar el estudio de cualquier otro parámetro de validación, dado que debe conocerse en que grado la respuesta del método es únicamente proporcionada por el analito, sin interferencias de otras sustancias relacionadas con el de una u otra forma. La selectividad indica el grado de ausencia de interferencias con otras especies que contiene la matriz de la muestra

■SENSIBILIDAD

La sensibilidad de un instrumento o de un método es una medida de su capacidad de diferenciar pequeñas variaciones en la concentración del analito. Dos factores limitan la sensibilidad: la pendiente de la curva de calibrado y la reproducibilidad o precisión del Sistema de medida.

Entre dos métodos que tengan igual precisión será más sensible aquel cuya curva de calibrado tenga mayor pendiente, o si dos métodos tienen curvas de calibrado con igual pendiente, será mas sensible aquel que presente la mejor precisión



■ ROBUSTEZ

Es la medida de su capacidad para permanecer inalterado ante pequeñas pero deliberadas variaciones en ciertos parámetros, proporcionando idea de su fiabilidad “ESTABILIDAD” durante su empleo en rutina. Es por tanto la capacidad que demuestra el procedimiento de análisis para proporcionar resultados válidos en presencia de pequeños cambios respecto de las condiciones señaladas en el método, susceptibles de producirse durante su utilización

■ PRECISIÓN

Expresa el grado de concordancia, coincidencia o grado de dispersión entre una serie de medidas de tomas múltiples a partir de una misma muestra homogénea, obtenidas en condiciones estipuladas. El objetivo del estudio de la precisión es conocer la variabilidad o el más o menos del método de ensayo, esta variabilidad es debida a errores aleatorios inherentes a todo método de ensayo.

Como consecuencia de la existencia de estos errores, los análisis efectuados sobre muestras idénticas, en las mismas circunstancias, no conducen generalmente a resultados idénticos, los factores susceptibles de influir sobre los resultados de ensayo no pueden ser siempre controlados (operadores, equipo instrumental, reactivos, tiempo, etc.). Este término engloba tres tipos de estudios:

■ REPETITIVIDAD

Estudia la variabilidad realizando una serie de análisis sobre la misma muestra en las mismas condiciones operativas, es decir, por un mismo analista, con los mismos aparatos, reactivos, en un mismo laboratorio y en período de tiempo corto.



S expresa matemáticamente por el coeficiente de variación (desviación estándar relativa) de una serie de medidas, un factor de gran influencia es la concentración del analito

■PRECISIÓN INTERMEDIA

Estudia la variabilidad del método efectuando una serie de análisis sobre la misma muestra pero en condiciones operativas, con diferentes analistas, aparatos, días, etc. y en un mismo laboratorio.

■REPRODUCIBILIDAD

Estudia la variabilidad del método bajo condiciones operativas diferentes y en distintos laboratorios. La reproducibilidad se determina analizando una serie de alícuotas procedentes de lotes homogéneos en diferentes laboratorios, diferentes analistas y utilizando condiciones operativas y ambientales distintas, pero siguiendo el procedimiento descrito en el método.

■EXACTITUD

Expresa la proximidad de concordancia entre el resultado o valor que es aceptado convencionalmente como valor aceptado o verdadero y el valor experimental encontrado o determinado. No debe confundirse exactitud y precisión, la precisión está relacionada con la dispersión de una serie de mediciones, pero no da ninguna indicación de lo cerca que esta del valor verdadero, hay mediciones muy precisas, pero pocas exactas, sin embargo, para que un método sea exacto se requiere un cierto grado de precisión.



EVALUACIÓN DE LOS RESULTADOS ANALÍTICOS

Es imposible realizar un análisis químico sin que los resultados estén totalmente libres de errores o incertidumbre. No obstante, se espera poder minimizarlos y estimular su magnitud con una exactitud aceptable. En consecuencia, una labor esencial, aunque a menudo difícil, del analista es la evaluación de la incertidumbre que afecta toda medición.

Cada medición está sujeta a muchas incertidumbres que, al combinarse, producen una dispersión de resultados. No es posible eliminar por completo la incertidumbre en las mediciones, de ahí que no se conoce el verdadero de una cantidad.

Sin embargo, casi siempre se puede evaluar la magnitud del error en una medición, y así, dentro de un cierto nivel de probabilidad, es posible definir los límites entre los que se puede encontrar el valor verdadero de una cantidad medida, descansa a un nivel dado de probabilidad. Tampoco es fácil determinar la exactitud y precisión de los datos experimentales, pero es imprescindible hacer estos estimados siempre que se obtengan resultados en el laboratorio, de lo contrario, los datos de precisión y exactitud se desconocen son inútiles.

DEFINICIÓN DE TÉRMINOS

Los químicos realizan ensayos de un procedimiento analítico completo analizando muestras repetidas, es decir aquellas que tienen el mismo tamaño y se someten a un análisis exactamente en la misma forma, los resultados que se obtienen rara vez son idénticos y será necesario tomar el mejor valor central del conjunto.



El valor central de un conjunto debería ser más confinable que cualquiera de los resultados individuales, y Segundo, la dispersión de los datos debería proporcionar una medida de la incertidumbre asociada al promedio. La media o mediana pueden ser como valor central de un conjunto de mediciones.

INTÉRVALO

Es la diferencia entre el valor observado o medido más alto y más bajo, se expresa de la siguiente manera:

$$R = O_{\text{mas alto}} - O_{\text{mas bajo}}$$

Donde:

R= rango o intervalo

O= valor observado o medido

LA MEDIA

La medida más utilizada para definir un valor central es la media. La media, Media arimética o promedio ($\bar{x}$) se refieren al valor obtenido dividiendo la suma de un grupo de mediciones por el número de resultados individuales que constituyen dicho grupo. También se define como el valor que se obtiene al dividir la suma de las mediciones repetidas o réplicas entre el número de mediciones del conjunto.

Se representa matemáticamente como:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N}$$



Donde:

X_i = representa los valores individuales de x

N = número de mediciones repetidas

LA MEDIANA

La mediana es el valor central de un conjunto de datos que han sido acomodados en orden creciente o decreciente. La mediana de un grupo de resultados es aquel valor alrededor del cual se distribuyen los otros simétricamente, siendo la mitad de ellos numéricamente mayores y la otra mitad numéricamente menores. Si el grupo consta de un número impar de mediciones, la elección de la mediana se puede hacer directamente, pero si el grupo contiene un número par de mediciones, se toma como mediana el valor medio del par de resultados centrales.

Es conveniente usar la mediana cuando un conjunto de resultados contiene un dato atípico, un dato significativamente diferente del resto de los datos del conjunto, Un dato atípico puede tener un efecto significativo cuando se calcula la media, pero no tiene efecto alguno sobre la mediana.

En casos ideales, la media y la mediana deben ser idénticas.

EJEMPLO

En un análisis se tienen los siguientes resultados calcular la media y la mediana

<u>No</u>	<u>RESULTADO</u>
1	10.06
2	10.20



3 10.08

4 10.10

Calcular el valor medio

$$\text{Media } \bar{x} = \frac{10.06 + 10.20 + 10.08 + 10.10}{4} = 10.11$$

Como hay un número par de mediciones en el grupo, la mediana viene dada por el valor medio del par central de resultados establecidos los datos en forma creciente. En un caso ideal, deberían ser numéricamente idénticas.

<u>No</u>	<u>RESULTADO</u>
1	10.06
2	10.08
3	10.10
4	10.20}

$$\text{MEDIANA} = \frac{10.10 + 10.08}{2} = 10.09$$

PRECISIÓN

La precisión es la repetibilidad entre los resultados de un conjunto de mediciones obtenidas exactamente de la misma manera. Expresa la reproductibilidad de una medida, es decir, es una medida de la concordancia entre varias medidas de la misma sustancia o propiedad y que han sido obtenidos exactamente de la misma forma.

Existen tres términos utilizado para describir la precisión de los datos de un conjunto de réplicas:



- La desviación estándar
- La varianza
- Coeficiente de variación

Las cuales son una medida de cuánto se aleja un resultado individual de la media, lo que se llama desviación de la media.

La reproducibilidad de una medida se expresa por su desviación, D, que es la diferencia entre un valor medido o observado (O), y el valor medio, (M), de todas las medidas

$$D = | O - M |$$

Las barras verticales significan que se toma la diferencia sin tener en cuenta su signo. Esta definición se refiere a la desviación absoluta.

EJEMPLO

No muestra RESULTADO %

1 24.39

2 24.20

3 24.28

$$\text{Valor medio} = \frac{24.39 + 24.20 + 24.28}{3} = 24.29$$

Cálculo de la desviación (D):

No muestra	<u>O</u>	<u>M</u>	=	D
1	24.39		24.29	0.10
2	24.20		24.29	0.09
3	<u>24.28</u>		24.29	<u>0.01</u>
MEDIA (M)	24.29			0.07

(desviación media)



Se puede interpretar como resultado del análisis el valor $24.29 \pm 0.07\%$

DESVIACIÓN RELATIVA

La precisión se puede expresar también en términos relativos, como desvío medio por ciento o como desvío medio en partes por mil.

En el ejemplo anterior se tiene lo siguiente:

$$d_{\text{media}} = \frac{0.07 \times 100}{24.29} = 0.29 \%$$

$$d_{\text{media}} = \frac{0.07 \times 1000}{24.29} = 2.9 \text{ partes por mil}$$

EXACTITUD

La exactitud indica la cercanía que existe entre un valor medido y el valor real o aceptado; para expresar la exactitud. La exactitud denota el grado de coincidencia del resultado de una medición con el valor aceptado de la misma, y se expresa en función del error. El término exactitud indica que tan cercana está una medición de su valor verdadero o aceptado.

En muy pocos casos se conoce el valor verdadero de una cantidad, la cantidad generalmente tomada como valor verdadero es en realidad el valor más probable, obtenido por aplicación de los métodos estadísticos a la evaluación de los datos obtenidos por medidas cuidadosas repetidas.

La exactitud se expresa en términos de error absoluto o error relativo. La exactitud implica una comparación con el valor verdadero, o aceptado como tal, mientras que, en contraste, la precisión compara un resultado con el mejor valor (media o mediana) de un grupo de varios de ellos, obtenidos del mismo modo. **Eo**



absoluto, es la diferencia entre un valor observado o medido, O, y el valor verdadero o Se representa por:

$$E = O - A$$

Donde:

E = error absoluto

O = valor observado o medido

A = Valor verdadero o aceptado

EJEMPLO:

Calcular el error en los siguientes valores medidos, si el valor aceptado es de 501 ml.

Valores observados (O) - A = error (O - A)

$$501 \quad 501 \quad = \quad 0$$

$$496 \quad 501 \quad = \quad -5$$

$$503 \quad 501 \quad = \quad +2$$

$$500 \quad 501 \quad = \quad -1$$

En estos casos se conserva el signo del error para indicar si éste es por exceso o por defecto, el signo negativo indica que el resultado experimental es menor que el valor aceptado y si es positivo indica que el valor es mayor que el valor verdadero.

El error relativo Er, se expresa en porcentaje o en partes por mil, se calcula con la siguiente relación:

$$Er = \frac{O - A}{A} \times 100$$



EJEMPLO

Calcular el error relativo de los datos anteriores:

$$\text{Error relativo} = \frac{501 - 501}{501} \times 100 = 0.00\%$$

$$\text{Error relativo} = \frac{496 - 501}{501} \times 100 = -0.99 \%$$

$$\text{Error relativo} = \frac{496 - 501}{501} \times 1000 = -9.9 \text{ partes por mil}$$

Se puede determinar la precisión simplemente haciendo mediciones de las muestras replica. La exactitud puede resultar más difícil de determinar dado que, generalmente, el valor esperado es desconocido. En lugar del valor esperado, se sugiere emplear un valor aceptado.

CLASIFICACIÓN DE LOS ERRORES

ERRORES DETERMINADOS O SISTEMÁTICOS

Los errores determinados son los que pueden ser evitados o corregidos después de determinada su magnitud. Si en el análisis de muestras repetidas aparece un error del mismo signo y magnitud, este error no se pone de manifiesto en forma de falta de precisión.

Los errores sistemáticos tienen un valor definitivo, una causa asignable, y son de la misma magnitud para un conjunto de mediciones de las réplicas analizadas de la misma manera. Este tipo de errores llevan a sesgos en los resultados de medición (mide el error sistemático asociado a un análisis)

Llamado también error sistemático es aquellos que pueden atribuirse a causas, si no de un modo efectivo, por lo menos al



principio, son errores que pueden ser evitados o corregidos después de determinada su magnitud.

Ocasiona que la media de una serie de datos sea distinta del valor aceptado, es muy común que este error ocasione que todos resultados de una serie de mediciones repetidas sean altos o sean bajos, influyen en la exactitud de los resultados.

Las causas de error determinado se pueden clasificar de la siguiente manera:

ERRORES PERSONALES

En la mayor de los casos en que aparece un gran error en los resultados obtenidos por un método de análisis firmemente establecido, la causa reside en el propio experimentador, son el resultado de la falta de cuidado, la falta de atención o por limitaciones personales del analista. Este se puede equivocar en:

- Anotar el valor correcto de una pesada
- Incurrir a veces en errores de manipulación, por ejemplo, trasvasar un material de un recipiente a otro, o contaminar la muestra.
- No saber añadir la cantidad adecuada de reactivo necesario en el transcurso de un análisis
- Error de PREJUICIO, que consiste en una tendencia natural del operador a escoger aquel valor que le es favorable, la honestidad es esencial para conseguir resultados analíticos que tengan alguna significación.



ERRORES INSTRUMENTALES

Son el resultado de un comportamiento instrumental no ideal, debido a calibraciones mal hechas o debidas al uso en condiciones inapropiadas de equipos e instrumentos

Todos los aparatos para medir son una Fuente potencial de errors sistemáticos, por ejemplo, las pipetas, buretas, y los matraces volumétricos pueden entregar o retener volúmenes ligeramente distintos de los que indican su graduación.

Estas diferencias se pueden deber a diversos factores como por ejemplo, deformación de las paredes de los recipientes por el calentamiento excesivo para secarlos, también pueden haber errores al usar recipientes sucios o mal calibrados por defecto de fabricación.

Los aparatos electrónicos también están sujetos a errores sistemáticos instrumentales que provienen de diversas fuentes. Por ejemplo, disminución del voltaje que se suministra a un instrumento, fallas cuando no hay un buen contacto electric u otros defectos.

ERRORES DEL MÉTODO

Son el resultado del comportamiento físico o Químico poco ideal de los reactivos y reacciones sobre los que se basa un análisis. Estos errores ocurren por la lentitud de algunas reacciones, por reacciones incompletas, por la inestabilidad de algunas especies químicas, por reacciones secundarias que interfieren la medición final, etc.

Los métodos analíticos están sujetos a limitaciones, estas dan lugar a errores que deben atribuirse al propio método. Por ejemplo, para alcanzar el punto final en una titulación se agrega un exceso del titulante lo que genera un error inherente al método.



Estos errores son los más difíciles de identificar y corregir.

ERRORES INDETERMINADOS O ALEATORIOS

Estos errores nunca son eliminados totalmente y suelen ser la fuente de incertidumbre en una determinación, son causados por las variables incontrolables que acompañan a cada medición

Aun después de tener en cuenta todos los errores determinados que se conozcan siguen existiendo pequeñas variaciones, cuyas causas, magnitudes y signo no pueden predecirse ni calcularse, estos errores indeterminados siguen la ley de probabilidad y constituyen errores fortuitos (al azar)

RECHAZO DE UN RESULTADO

En una serie de medidas puede suceder que un valor presente una desviación considerablemente mayor que los demás. , entonces se tiene que determinar si el valor es o no válido. Si se conoce la causa de la desviación anormal, el resultado no debe incluirse en la serie.

Con frecuencia, se desconoce la causa de las desviaciones anormalmente altas. Pueden aplicarse entonces varias reglas para decidir si los valores correspondientes pueden aceptarse o deben ser rechazados.

Existen diversos métodos para mejorar y verificar la veracidad de un análisis. El valor medio de varios análisis repetidos es más veraz que uno o unos pocos análisis; un analista no puede confiar en los resultados de una sola determinación.

Las reglas que permiten aceptar o rechazar un dato medido son:



LA REGLA 4 d

CAMPO DE APLICACIÓN

Exige disponer de una serie de cuatro o más resultados o valores

MÉTODO

Cuando aparece un valor que difiere mucho de los demás, se desprecia este valor dudoso, se calcula el desvío medio de los miembros restantes del grupo con respecto al valor medio de los mismos.

CRITERIO

Si la desviación del valor en observación respecto a la media de los otros valores es mayor de cuatro veces la desviación media, dicho valor debe rechazarse definitivamente; en caso contrario, debe conservarse y volver a calcular una nueva media y desviación media teniéndolo en cuenta. Para decidir si debe rechazarse algún valor se colocan las medidas por orden de sus valores crecientes y se describen después las diferencias entre valores vecinos. Normalmente, el valor rechazable será el más alto o el más bajo de la serie.

EJEMPLO

En una medición se tiene los siguientes resultados:

No	Valores observados /O/
1	501
2	496
3	503
4	490
5	500



$$\frac{\Sigma 2490}{5} = 498$$

MEDIA (M) 498

Cálculo de la desviación

Valores observados /O/ - M = desviación

501	498	3
496	498	2
503	498	5
490	498	8
500	498	2

El valor rechazable o considerado dudoso o sospechoso es el que presenta mayo desviación, es decir, 490.

<u>Valores observados /O/ - M = desviación</u>			
<u>valor dudoso</u>	<u>490</u>	<u>500</u>	<u>10</u>
	496	500	4
	500	500	0
	501	500	1
	<u>503</u>	<u>500</u>	<u>3</u>
Valor medio	500	desviación media	2

La desviación que presenta el valor dudoso es 10 y este valor es cuatro veces 2 de la desviación media de los demás valores. Por tanto, se debe rechazar el valor de 490.



EL CRITERIO Q

Esta prueba estadística es simple y muy ampliamente utilizada. Es estadísticamente correcta y es sencillo de aplicar. Cuando la prueba Q exige que se descarte un resultado, existe una confianza elevada (90%) de que el resultado sospechoso estuvo sujeto en realidad a algún error en especial.

CAMPO DE APLICACIÓN

Se aplica a grupos de tres o más resultados

MÉTODO

La prueba Q se aplica como sigue:

- 1.- Calcular el rango de los resultados
- 2.- Encontrar la diferencia entre el resultado sospechoso y su vecino más cercano
- 3.- Dividir la diferencia obtenida en el paso 2 entre el rango del paso 1 para obtener el coeficiente de descartación Q
- 4.- Consultar una table de valores Q. Si el valor calculado de Q es mayor que el valor de la tabla, el resultado se puede descartar con un 90% de confianza de que en realidad estuvo sujeto a algún factor que no actuó sobre los otros resultados.

$$Q_{\text{calculada}} = \frac{\text{divergencia} = \text{valor}_{\text{sospechoso}} - \text{valor}_{\text{mas cercano}}}{\text{Recorrido o rango} = \text{valor}_{\text{mayor}} - \text{valor}_{\text{menor}}}$$



**TABLA DE VALORES DEL COEFICIENTE DE
DESCARTACIÓN**

Número de Observaciones	Q (nivel de confianza 90%)
3	0.94
4	0.76
5	0.64
6	0.56
7	0. 51
8	0. 47
9	0. 44
10	0. 41

EJEMPLO

Se tiene los siguientes resultados en una medición: 12.53, 12.56, 12.47, 12.67, y 12.48, calcular si se rechaza algún dato.

El resultado que más se dispersa es 12.67 y es un valor sospechoso de ser eliminado. Emplear el test Q.

Se ordena los valores en forma creciente:

12.47, 12.48, 12.53, 12.56, 12.67

La divergencia es = valor sospechoso – valor mas cercano = 12.67 – 12.56



Rango= valor mayor – valor menor = $12.67 - 12.47$

$$Q = \frac{12.67 - 12.56}{12.67 - 12.47} = \frac{0.11}{0.20} = 0.55$$

$$12.67 - 12.47 = 0.20$$

El valor de Q calculada 0.55 se compara con el Q tabulada 0.64 (quinta observación) y se tiene que Q calculada (0.55) es menor que el Q tabulada (0.64), por lo que el valor sospechoso no se rechaza.





CAPÍTULO VI

PRINCIPIOS DEL ANÁLISIS VOLUMÉTRICO

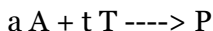
GENERALIDADES

Los métodos por titulación comprenden un grupo grande y poderoso de procedimientos cuantitativos que se basan en la medición de la cantidad de un reactivo de concentración conocida que se consume por el analito. El reactivo puede ser una solución patrón de un compuesto químico de concentración conocida de una especie química dada.

En una titulación, la sustancia por analizar (analito) en un matraz reacciona con un reactivo en solución cuya concentración se conoce y el cual se adiciona mediante una bureta. A este reactivo se le refiere como solución estándar y se le llama titulante, se mide el volumen de titulante que se requiere para reaccionar en forma completa con el analito, como se conoce tanto la concentración como la reacción entre el analito y el reactivo, se puede calcular la cantidad de analito.

PRINCIPIOS GENERALES

Un método de análisis volumétrico se base en una reacción química como:



analito titulante producto



En donde "a" representa las moléculas de **analito A**, que reaccionan con "t" moléculas del reactivo T. El reactivo T se adiciona, por lo general con una bureta, en forma creciente como una solución de concentración conocida. A esta solución se le conoce como estándar su concentración se determina mediante un proceso llamado **estandarización**.

La adición del titulante es continua hasta que se ha añadido una cantidad de T químicamente equivalente a la de A, entonces se dice que se ha alcanzado el punto de equivalencia en la titulación. El punto de equivalencia es aquel en el que la cantidad de titulante agregado es igual a la cantidad exactamente requerida para que reaccione estequiométricamente con el analito

Para saber cuando detener la adición de titulante, se utiliza una sustancia química llamada **indicador**, que cambia de color cuando hay un exceso de titulante. El momento en el que el indicador cambia de color se le denomina PUNTO FINAL de la titulación, este punto puede o no ocurrir en el punto de equivalencia exacto, esa diferencia marca el error de titulación. El punto final se caracteriza por un cambio brusco en una propiedad física o química de la solución.

FUNDAMENTO

Los métodos volumétricos se llaman también métodos titulométricos. Estos constituyen algunos de los procedimientos más importantes que se emplean en el análisis cuantitativo. Los métodos por titulación volumétrica comprenden un grupo de métodos analíticos que se basan en determinar la cantidad de reactivo de concentración conocida que se necesita para reaccionar por completo con el analito.



En el análisis volumétrico el componente de interés (analito) se determina en forma indirecta, midiendo el volumen de una solución de concentración conocida, que necesita para que reaccione con el constituyente que se analiza (analito) o con otra sustancia químicamente equivalente.

La operación se llama titulación, que es el proceso por el cual se mide la cantidad de volumen requerido para alcanzar el punto de equivalencia. En este análisis se utiliza una solución patrón de concentración conocida, la titulación se lleva a cabo añadiendo lentamente, de una bureta, una solución valorada a la solución con el analito hasta que la reacción sea completa. El volumen de reactivo requerido para completar la titulación se determina por diferencia entre las lecturas inicial y final en la lectura.

La titulación o valoración es un procedimiento en el que se añade un patrón a la solución de un analito hasta que se considere completa la reacción entre el analito y el reactivo titulante.

Ventajas del análisis Volumétrico

Presenta las siguientes ventajas:

- 1.- Son métodos rápidos
- 2.- Sus resultados presentan precisión aceptable
- 3.- No emplea exceso de reactivo titulante
- 4- Requiere material de vidrio simple (buretas, vasos, varillas, etc.)
- 5- Son ensayos económicos.
- 6- Se pueden automatizar fácilmente



Ventajas de los métodos volumétricos

Presentan las siguientes ventajas

1. **Alta precisión y exactitud** cuando se realiza correctamente el trabajo analítico
2. **Resultados rápidos**, ya que la mayoría de las titulaciones se completan en poco tiempo obteniendo resultados rápidos
3. **Bajo costo**, porque requieren equipos sencillos (buretas, vasos, varillas, fiolas) y reactivos relativamente económicos.
4. **Procedimiento simple**, fácil de aprender y aplicar en laboratorios de rutina.
5. **Versatilidad**, ya que existen variedad de métodos para diferentes tipos de reacciones: neutralización, precipitación, complejometría y óxido-reducción.
6. **Amplia aplicación** en industrias alimentaria, farmacéutica, ambiental, química y de control de calidad.
7. **No requiere equipos instrumentales sofisticados**, lo que facilita su implementación.

Desventajas de los métodos volumétricos

1. **Dependen de una reacción química completa y selectiva** entre el analito y el titulante.
2. **Requieren soluciones patrón estandarizadas**, que deben prepararse y verificarse periódicamente su concentración.



3. **El punto final puede ser subjetivo** cuando se emplean indicadores coloreados, generando errores por apreciación del color.
4. **Pueden presentarse interferencias** de otras sustancias presentes o interferentes en la muestra que también reaccionan con el titulante,
5. **No son adecuados para concentraciones muy bajas**, ya que no son tan sensibles a los reactantes, analizan analitos principales y secundarios, pero no a trazas, donde los métodos instrumentales suelen ofrecer mayor sensibilidad.
6. **La precisión depende de la habilidad de trabajo del analista**, especialmente en la lectura de la bureta y la identificación del punto final.
7. **Algunas titulaciones requieren un control estricto de condiciones** como el pH, la temperatura o la ausencia de contaminantes para obtener resultados confiables.

APLICACIONES DE LOS MÉTODOS VOLUMÉTRICOS

- En la determinación de ácidos y bases naturales y sintéticos
- Permite determinar un gran número de iones metálicos
- Determina una variedad de especies inorgánicas, orgánicas y bioquímicas.

REQUISITOS FUNDAMENTALES

Para que una reacción química pueda emplearse en análisis volumétrico debe reunir los siguientes requisitos:

- 1.- La reacción entre el componente buscado y el reactivo titulante debe ser simple, libre de reacción secundaria, o laterales, la reacción



debe ser específica. Cuando hay sustancias que interfieren, deben removerse.

2.- La reacción debe ser estequiométrica, es decir, debe existir una reacción bien definida y conocida entre la sustancia que se va a analizar y el titulante debido a que los cálculos a efectuar con los datos exigen una reacción definida. La estequiometría trata de las relaciones en las que reaccionan los reactivos, a partir de estas relaciones se aplican factores de conversión adecuados para llegar a los cálculos deseados.

3.- La reacción debe ser rápida e instantánea, con la finalidad de que la valoración puede realizarse en poco tiempo.

4.- La reacción debe ser completa en el momento que se han añadido cantidades equivalentes de las sustancias reaccionantes, lo cual permite que puedan realizarse cálculos.

5.- Al terminar, debe haber un cambio marcado de alguna propiedad de la solución. Puede consistir en un cambio de color de la solución indicadora o un cambio de alguna otra propiedad física o eléctrica de la misma.

6.- La reacción debe ser cuantitativa, es decir, el equilibrio de la reacción debe encontrarse desplazado hacia la derecha. Esto es necesario para que el cambio sea suficientemente notable en el punto final y permita lograr la exactitud deseada, cuando el equilibrio no está desplazado hacia la derecha, se producirá un cambio gradual en la propiedad que señala el punto final (por ejemplo el pH) que será difícil de detectar.



PUNTOS DE EQUIVALENCIA Y PUNTOS FINALES

El punto de equivalencia es el punto final teórico de una titulación, es un valor teórico que no se puede determinar experimentalmente. Es el punto en una titulación en el que la cantidad de titulante patrón añadido equivale a la del analito

En el punto de equivalencia se tiene:

Número de equivalentes de titulante= Número de equivalentes del analito

Número de miliequivalente de titulante = Número de miliequivalentes del analito

El punto final de una titulación es el cambio físico observado que se asocia con una condición de equivalencia química. En una titulación es muy común añadir un indicador a la solución del analito para obtener un cambio físico apreciable (el punto final) en o cerca del punto de equivalencia.

Los cambios más grandes en la concentración relativa del analito o del titulante se dan, precisamente, en la zona del punto de equivalencia; estos cambios de concentración son los que hacen que cambie la forma del indicador, siendo los más típicos la aparición o desaparición de un color, el cambio de color, o la aparición o desaparición de turbiedad.

Para detectar los puntos finales también se utilizan instrumentos que responden a los cambios de ciertas propiedades de la solución durante una titulación, los instrumentos más utilizados para este fin son los colorímetros, turbidímetros, potenciómetros, conductímetros, etc.



La diferencia de volumen entre el punto de equivalencia y el punto final es el error de titulación.

Error titulación = Volumen punto final – Volumen teórico de reactivo para alcanzar el punto de equivalencia

CLASIFICACIÓN DE LAS REACCIONES QUÍMICAS EMPLEADAS EN VOLUMETRÍA

Pertenecen a 2 tipos principales:

A) INTERIÓNICAS

Son aquellas en las que no hay cambios de valencia y son tan solo combinaciones interiónicas.

B) REACCIONES ÓXIDOS- REDUCCIÓN

Involucran cambios de valencia, o dicho de otra forma, transferencia de electrones.

CLASIFICACIÓN DE LOS MÉTODOS DE ANÁLISIS VOLUMÉTRICOS

Los métodos se pueden clasificar en base a dos criterios:

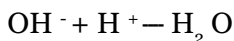
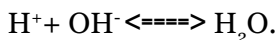
1. POR EL TIPO DE REACCIÓN QUÍMICA

De acuerdo con ello se puede dividir en los métodos siguientes:

■ MÉTODOS DE NEUTRALIZACIÓN

Comprende las determinaciones de ácidos o bases con un álcali o ácido valorado. Muchos compuestos, orgánicos e inorgánicos, suelen ser ácidos o bases que pueden titularse con una solución estándar de una base fuerte o un ácido fuerte. Estas reacciones implican la combinación de $[H^+]$ y $[OH^-]$, para formar agua.





analito titulante producto

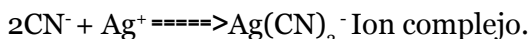
Los puntos finales de estas titulaciones son fáciles de detectar, ya sea por medio de un indicador o mediante seguimiento del cambio de pH con un medidor de pH.

■ MÉTODOS POR PRECIPITACIÓN Y FORMACIÓN DE COMPLEJOS

En el caso de la precipitación, el titulante forma un producto insoluble con la sustancia analizada. Un ejemplo es la titulación de iones sulfocianuro con solución de nitrato de plata.



En las titulaciones complejométricas el titulante es un agente complejante que forma un complejo soluble en agua con la sustancia analizada, un ion metálico, el titulante suele llamarse agente quelante. El etileno diamino tetraacético (EDTA), es un agente quelante muy importante, reacciona con un gran número de elementos, y las reacciones se pueden controlar por ajuste de pH.



analito titulante productos

■ MÉTODO POR ÓXIDO- REDUCCIÓN

Estas titulaciones REDOX consisten en la titulación de un agente oxidante con un agente reductor, o viceversa. Un agente oxidante gana electrones, y un agente reductor cede electrones en la reacción de ambos. Estos métodos involucran reacciones que experimentan una transferencia de electrones entre las sustancias reaccionantes.



Emplean soluciones valoradas de sustancias oxidantes o reductoras fuerte.



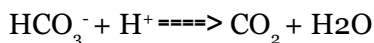
analito	titulante	medio	producto
	oxidante		

2.- POR EL TIPO DE TITULACIÓN

Por este criterio los métodos volumétricos se pueden clasificar en :

■ MÉTODO DE TITULACIÓN DIRECTA

En este caso el ion que se determina se titula con la solución valorada y reacciona en forma directa, es una reacción simple entre la solución que se analiza y la solución titulante.



analito	titulante	productos
---------	-----------	-----------

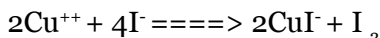
■ MÉTODO DE TITULACIÓN POR DESPLAZAMIENTO

En este caso no se titula directamente el elemento a determinar y este método se emplea en el caso en que por ciertas razones es difícil establecer el punto de equivalencia. Se denomina también método indirecto. El analito o componente por analizar se hace reaccionar con un reactivo agregado en exceso y como resultado de la reacción se forma un compuesto químico en cantidad equivalente al contenido del componente por analizar, el compuesto formado se titula con una solución de concentración conocida. De este modo, no se titula el compuesto por determinar sino un nuevo compuesto formado por reacción química.

Por ejemplo, se quiere determinar cobre (II) en una solución problema, se agrega una solución de yoduro de potasio y como

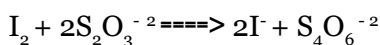


consecuencia de la reacción se forma una cantidad de yodo equivalente al contenido de cobre.



analito reductor yodo liberado

El yodo formado se titula, en una segunda etapa, con una solución titulante de tiosulfato de sodio (solución reductora), empleando como reactivo indicador el almidón.



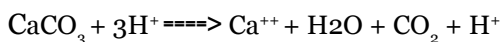
yodo itulante productos

■ MÉTODO POR RETROCESO

Llamado también por retrovaloración, retitulación o valoración residual consiste en añadir un exceso de la solución valorada de un reactivo que reacciona con el elemento de interés, el exceso de reactivo se titula con otro reactivo; determinándose así la cantidad del mismo que no a participado en la reacción química. Se emplea en los siguientes casos:

- 1.- Cuando la velocidad de reacción entre el analito y el reactivo es lenta.
- 2.- Cuando no se dispone de un indicador adecuado.
- 3.- Cuando la solución patrón es inestable

Por ejemplo, para la determinación de carbonato de calcio, la porción pesada de muestra se trata con ácido clorhídrico valorado añadido en exceso:

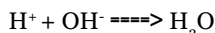


analito

ácido en exceso



El ácido remanente se titula con una solución de álcali, determinando de esta manera la cantidad de ácido que no ha participado en la reacción con el carbonato de calcio



exceso de ácido retitulante producto

SOLUCIONES

La mayoría de las reacciones que se realizan en el análisis químico se verifican teniendo a los reactantes en solución y en general en medio acuosos. Una solución es una dispersión molecular o iónica de una o varias sustancias (solutos) en el seno de otra (solvente), en una relación que varía dentro de ciertos límites.

Una solución presenta dos componentes:

- A) Solute, sustancia que se dispersa
- B) Solvente, medio en el cual un componente se encuentra disuelto.

Existen condiciones en una solución en la que no es fácil distinguir el solvente del soluto, pero se acepta que el solvente sea el componente que está en mayor proporción con respecto al otro u otros. En el caso de que en una solución los componentes estén en la misma proporción, el solvente será aquel componente que, desde el punto de vista químico, se menos activo.

SOLUCIONES PATRÓN O ESTÁNDARES

En los métodos de análisis por titulación las soluciones patrón ocupan un lugar muy importante. Una solución patrón o valorada es la que contiene una concentración conocida de una especie química dada. En el análisis volumétrico, una porción medida de la



solución estándar reacciona con la sustancia que se está determinando. Reciben también el nombre de soluciones estándares, valoradas o disoluciones patrones.

Skoog-West-Holler definen a una solución patrón o titulante patrón a un reactivo de concentración conocida con el que se lleva a cabo un análisis por titulación. La titulación se realiza añadiendo de una bureta, u otro artefacto automatizado que entregue líquido, una solución patrón a la solución del analito hasta que la reacción se considere completa, el volumen de reactivo requerido para completar la titulación se determina por diferencia entre las lecturas inicial y final.

Propiedades en las soluciones patrones

La solución valorada ideal para un análisis volumétrico deberá:

- 1.- Ser suficiente estable, de modo que sólo sea necesario determinar una vez su concentración
- 2.- Reaccionar rápidamente con el analito, con el fin de reducir al mínimo el tiempo requerido entre las adiciones de reactivo
- 3.- Reaccionar con el analito de manera completa para que se alcance satisfactoriamente el punto final
- 4.- Reaccionar de manera selectiva con el analito, para que esta reacción pueda describirse por una simple ecuación balanceada.



PREPARACIÓN DE SOLUCIONES VALORADAS

Existen 2 métodos de preparación:

1. MÉTODO DIRECTO

Se prepara a partir de una sustancia patrón primario. Se pesa con exactitud la cantidad de reactivo de alta pureza que se llama estándar primario, se disuelve, se trasvasa a una fiola y se diluye a la marca de enrase del matraz. La concentración se calcula a partir del peso y volumen conocido.

Para que una sustancia pueda considerarse como patrón primario debe tener:

- Pureza conocida de 100% aunque es tolerable una impureza de 0.01 a un 0.02% si se conoce con exactitud).

- Debe presentar estabilidad atmosférica (humedad, oxígeno, dióxido de carbono)

- Peso equivalente alto para minimizar los errores al pesarlo.

- Reacción en forma estequiométrica.

- Fácil adquisición en el mercado

- Ausencia de agua de hidratación para evitar que cambie la composición del sólido con las variaciones en la humedad relativa

- Solubilidad suficiente en el medio de titulación.

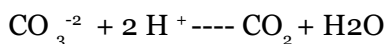
Muy pocos reactivos cumplen con todos estos criterios, de ahí que solo se tiene acceso a un número limitado de patrones primarios. Por esta razón, a veces es necesario utilizar compuestos menos puros, o patrones secundarios, en lugar de un patrón primario; teniendo que determinar la pureza de ese patrón secundario mediante análisis cuidadosos. Un patrón secundario es un compuesto cuya pureza se ha determinado por medio de un análisis químico y sirve de referencia para un método de análisis por titulación.



Una solución preparada por el método directo presenta una concentración exactamente conocida, no requiere una valoración inmediata y es utilizada como solución patrón o de referencia.

Ejemplo

Calcule el peso en gramos de carbonato de sodio anhidro con una pureza del 98.5 % para preparar 250 ml de una solución 0.150 N. El carbonato de sodio se va a titular con HCl de acuerdo a la siguiente ecuación:



Cálculo del peso de carbonato

$$\frac{0.150 \text{ meq carbonato' puro}}{\text{ml}} \times \frac{0.05299 \text{ g carbonato puro}}{1 \text{ meq}} \times \frac{100 \text{ g reactivo fábrica}}{98.5 \text{ g carbonato puro}} \times 250 \text{ ml}$$

=2.0173 g Na₂ CO₃ para preparar la solución respectiva.

2. MÉTODO INDIRECTO

La mayoría de los compuestos químicos que se emplean como reactivos valorantes no cumplen con los requisitos del reactivo patrón primario, por lo que sus soluciones no pueden prepararse por el método directo. Así, la mayoría de las veces compuestos con pureza menor son empleados en lugar de un patrón primario.

Por el método indirecto se prepara una solución valorada midiendo en forma aproximada el peso o el volumen de una sustancia, se disuelve y se diluye al enrase. La solución presenta una concentración aproximada y la verdadera concentración se encuentra titulando la solución con otra solución preparada en forma directa que actúa como patrón.

La preparación de una solución en forma indirecta implica dos procesos:



- Preparado de la solución
- Determinar la concentración de la solución.

■ TIPOS DE SOLUCIONES VALORADAS

Los químicos expresan las concentraciones de las soluciones de varias maneras, algunas más útiles que otras en los cálculos cuantitativos.

Las unidades de concentración que se utilizan con mas frecuencia en los análisis volumétricos son la molaridad y la normalidad y en menor incidencia las soluciones empíricas. El término por ciento en pesos se emplea comúnmente para expresar la concentración aproximada de los reactivos de laboratorio.

SOLUCIONES MOLARES

El concepto de mol es útil para expresar concentraciones de soluciones, especialmente en análisis químico, donde es necesario conocer las relaciones volumétricas en las que reaccionarán soluciones de diferentes sustancias. Una solución uno molar se define como la que contiene un mol de sustancia en cada litro de esa solución. Ésta se prepara disolviendo un mol de la sustancia en el solvente y diluyendo hasta un volumen final de un litro en un matraz volumétrico, o bien se puede disolver una fracción o un múltiplo del mol y diluirlo hasta la fracción o múltiplo de litro correspondiente (por ejemplo, 0.01 mol en 10 ml).

La concentración molar de la solución de la especie química es el número de moles de esta especie que está contenido en un litro de la solución. La unidad de concentración molar es la molaridad (M), la cual tiene dimensiones de mol / litro. Se expresa de la siguiente manera:



$$M = \frac{\text{Nº MOLES DE SOLUTO}}{\text{VOLUMEN DE SOLUCIÓN EN LITROS}} \quad \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

También se puede expresar de la manera siguiente:

$$M = \frac{\text{Milimoles de soluto}}{\text{mililitros de solución}} = \frac{\text{mmol}}{\text{ml}}$$

Para efectuar cálculos en análisis volumétrico se debe manipular expresiones en las cuales aparezcan moles y soluciones molares. El litro es una unidad poco práctica para las cantidades relativamente pequeñas que se encuentran en las titulaciones, por lo que normalmente se trabaja con mililitros.

Los cálculos de molaridad exigen un conocimiento de la estequiometría de las reacciones, es decir, la relación en la que reaccionan las sustancias.

Los químicos usan algunas veces el término formalidad (F) para soluciones de sales iónicas que no existen como moléculas en estado sólido ni en solución. La formalidad es numéricamente igual a la molaridad.

Otra unidad de concentración es la Molalidad (m), una solución es uno molal cuando contiene un mol por 1000 g de disolvente.

Ventajas de las soluciones Molares

- Permiten expresar la concentración de forma precisa y universal.
- Facilitan los cálculos estequiométricos en las reacciones químicas.
- Son ampliamente utilizadas en laboratorios de análisis, investigación e industria.



- Facilitan la preparación de soluciones de concentraciones específicas.
- Permiten comparar fácilmente concentraciones entre diferentes sustancias.
- Son esenciales para realizar análisis cuantitativos y valoraciones químicas.

Desventajas

- La molaridad depende de la temperatura, ya que el volumen de la solución puede variar con la expansión o contracción térmica.
- Requieren una preparación cuidadosa y el uso de material volumétrico calibrado para garantizar su exactitud.
- Si el reactivo no es completamente puro o absorbe humedad, la concentración preparada puede ser incorrecta.
- Algunas soluciones molares se alteran con el tiempo por evaporación, oxidación o contaminación, por lo que requieren un almacenamiento adecuado.
- En algunos casos, es necesario estandarizarlas antes de su uso para asegurar que la concentración real coincida con la concentración teórica. Principio del formularioFinal del formulario

■SOLUCIONES EMPÍRICAS

Son aquellas que tienen una concentración arbitraria en relación a la aplicación específica de la solución o de las necesidades del ensayo y que valoran directamente una cantidad definida del componente de interés. Las **soluciones con título** son aquellas cuya concentración se expresa como la cantidad de soluto contenida en una unidad de



volumen de solución (por ejemplo, mg/mL o g/mL). Se utilizan con frecuencia en análisis volumétricos y en laboratorios químicos. Pueden ser de dos tipos:

a) El título a partir de la sustancia patrón

Indica el número de gramos de sustancia contenido en 1 mililitro de solución patrón.

$$\text{Título HCl} = 0.003610 \text{ g/ml.}$$

Significa que 1 ml. contiene 0.003610g. de HCl.

Ejemplo

Calcular que volumen de HCl del reactivo de fábrica con concentración 36.5 % y densidad 1.15 g/ ml, se debe medir para preparar 1000 ml de una solución empírica cuyo título sea 1ml = 0.00361 g de HCl.

$$\begin{array}{l} \text{Cálculo de peso de HCl para un litro de solución} \\ \hline 0.00361\text{g HCl} \times 1000 \text{ ml} = 3.61\text{g HCl} \end{array}$$

1ml

$$\begin{array}{l} \text{Cálculo del volumen por medir} \\ \hline 3.61\text{g HCl} \times \frac{100 \text{ g Reactivo fábrica}}{36.45\text{g HCl}} \times \frac{1\text{ml reactivo fábrica}}{1.15 \text{ g reactivo fábrica}} = 8.6121 \text{ ml} \end{array}$$

Medir 8.6121 ml de HCl y llevar a un volumen de un litro en fiola.

b) El título a partir de la sustancia que se determina.

Indica el número de gramos de sustancia que se determina, correspondiente a 1ml. de solución patrón.

$$T \text{ H}_2\text{SO}_4 / \text{CaO} = 0.0028 \text{ g CaO/ml H}_2\text{SO}_4$$



Significa que 1mlilitro de solución de H₂SO₄ reacciona con 0.0028 g. de CaO.

Ejemplo

Calcular que volumen de H₂SO₄ concentrado de fábrica con los datos de concentración 95 % y densidad 1.84 g / ml, se debe medir para preparar un litro de una solución cuyo título sea: 1 ml H₂SO₄= 0.0028 g CaO.

Cálculo del volumen de ácido para preparar un litro de solución

$$\frac{0.0028 \text{ g CaO} \times 98.08 \text{ g ácido puro} \times 100 \text{ g reactivo fábrica} \times 1 \text{ ml reactivo fábrica} \times 1000 \text{ ml}}{1 \text{ ml} \quad 56 \text{ g CaO} \quad 95 \text{ g ácido puro} \quad 184 \text{ g reactivo fábrica}}$$

= 2.805 ml de ácido sulfúrico de fábrica.

Ventajas de las soluciones con Título

Las ventajas que presentan estas soluciones son:

- Permiten conocer con precisión la cantidad de soluto presente por unidad de volumen.
- Facilitan los cálculos analíticos y la preparación de reactivos.
- Mejoran la exactitud de los resultados cuando el título está correctamente determinado.
- Son útiles para análisis cuantitativos rutinarios y controles de calidad.
- Reducen el tiempo de cálculo durante las determinaciones volumétricas.



Desventajas

- El título puede variar con el tiempo debido a la evaporación, contaminación o descomposición del reactivo.
- Requieren estandarización periódica para mantener su exactitud.
- Algunas soluciones son sensibles a la luz, la temperatura o al dióxido de carbono del aire, lo que modifica su concentración.
- Su preparación exige materiales calibrados y una técnica cuidadosa para evitar errores.
- Si el título no se verifica antes de su uso, puede generar errores significativos en los resultados analíticos.

En análisis volumétrico, mantener un **título conocido y constante** es esencial para obtener resultados confiables y reproducibles. Principio del formulario

Final del formulario.

■Soluciones Normales

Aunque la molaridad se extensamente en química, también se usa una unidad de concentración en análisis cuantitativo que se llama normalidad (N). Una solución uno normal contiene un equivalente por litro. Un equivalente representa la masa de material que da un número de avogadro de unidades reaccionantes, una unidad reaccionante es un protón o un electrón, el número de equivalentes está dado por el número de moles multiplicado por el número de unidades reaccionantes por molécula o átomo.

Una solución norma es aquella que contiene un equivalente gramo de una sustancia en un litro de solución. Se expresa como:



$$N = \frac{\text{eq.}}{\text{litro}} = \frac{\text{meq}}{\text{mililitro}}$$

Un equivalente está definido en forma tal, que un equivalente de titulante reaccionará con un equivalente de la sustancia titulada, o un miliequivalente de titulante reaccionará con un miliequivalente de la sustancia titulada.

En el trabajo analítico es frecuente el uso de volúmenes normales fraccionados utilizando comúnmente soluciones N/10, N/20, N/100, etc.

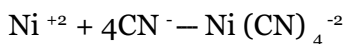
La relación entre la normalidad y la molaridad es:

$$N = nM$$

En donde 'n' es el número de moles de ión hidrógeno. electrones o cationes monovalentes suministrados o combinados con la sustancia reaccionante.

Ejemplo

Determinar que normalidad presenta una solución de nitrato de níquel preparada al disolver 3 gramos de níquel metálico puro en ácido nítrico y diluyendo a 500 ml. Al titular el níquel con KCN ocurre la siguiente reacción:



El peso equivalente del níquel es igual a la mitad de su peso atómico debido a que el níquel es un ión divalente. Por lo tanto:

$$\text{Peso equivalente} = \frac{58.70}{2} = 29.35 \text{ g /eq}$$



$$\frac{2\text{gNi} \times 1\text{eq Ni} \times 1000\text{ml}}{500\text{ml} \times 29.35\text{g} \times 1\text{L}} = 0.1362 \text{ eq/L}$$

MÉTODOS PARA ESTABLECER LAS CONCENTRACIONES DE LAS SOLUCIONES PATRÓN

Estandarización o valoración de la solución es el proceso mediante el cual se determina con exactitud la concentración de una solución que titula una cantidad cuidadosamente medida de un patrón primario. Consiste en encontrar la verdadera concentración que presenta una solución preparada en forma indirecta. Las soluciones de preparación indirecta casi nunca resultan de la concentración deseada.

Las concentraciones de las soluciones patrón suelen expresarse en unidades de molaridad o normalidad. La molaridad proporciona el número de moles de reactivo contenidos en un litro de solución; a su vez, la normalidad da el número de equivalentes de reactivo en el mismo volumen.

Para valorar una solución se dispone de tres métodos:

■ MÉTODO DE PIPETEO

Consiste en pesar una porción del reactivo patrón primario, se disuelve, se lleva a una fiola, se diluye, enrasa y se homogeniza la solución. De esta solución se extrae varias porciones de solución exactamente medida que contiene una parte determinada de la porción pesada, esta porción representativa llamada alícuota, es una parte de la totalidad, por lo general es una fracción pequeña, es una porción de una muestra que se toma de una fiola utilizando una pipeta.



Este método permite realizar mayor número de ensayos, pero presenta mayor error. Se utiliza también para valorar soluciones que presentan concentraciones muy diluidas.

Las etapas de la valoración son:

- 1.- Medir exactamente el reactivo patrón
- 2.- Disolver el reactivo con el disolvente y trasvasar a una fiola de volumen adecuado
- 3.- Diluir y aforar a un volumen conocido. Agitar la solución para homogenizar
- 4.- Medir un volumen exactamente medido, es el volumen alícuota.
- 5.- Depositar en vaso de precipitado y diluir a un volumen adecuado que permita observar con nitidez el cambio de color del indicador
- 6.- Añadir gotas del reactivo indicador
- 7.- Titular con la solución cuya concentración se desea determinar
- 8.- Efectuar los cálculos analíticos para encontrar la concentración de la solución que se está valorando.

Ventajas del método de la alícuota

- Permite trabajar con una porción representativa de la muestra, conservando el resto para análisis adicionales.
- Reduce el consumo de reactivos y de muestra, haciendo el análisis más económico.



- Facilita el manejo de muestras de gran volumen o de alta concentración.
- Mejora la precisión cuando la muestra está bien homogenizada y la alícuota se mide con material volumétrico calibrado.
- Permite realizar varias determinaciones sobre la misma muestra, favoreciendo la repetibilidad y la verificación de resultados.
- Disminuye el riesgo de contaminación o pérdida de la muestra original.
- Es un método ampliamente utilizado en laboratorios de control de calidad, investigación y análisis químico.
- Facilita la realización de diluciones cuando la concentración de la muestra es demasiado alta para una valoración directa.

Principio del formulario

Final del formulario

Desventajas del método de la alícuota

- La precisión del análisis depende de que la alícuota sea realmente representativa de la muestra original.
- Cualquier error al medir el volumen de la alícuota (por ejemplo, con una pipeta) afecta directamente el resultado final.
- Si la muestra no está bien homogenizada, la alícuota puede no tener la misma composición que el resto de la solución, generando resultados erróneos.
- Requiere el uso de material volumétrico calibrado (pipetas, matraces aforados), lo que incrementa la necesidad de un manejo cuidadoso.



- Se pueden introducir errores adicionales durante la transferencia de la alícuota por pérdidas o contaminación.
- Si se realizan diluciones antes de la valoración, los errores de cada etapa pueden acumularse y disminuir la exactitud del análisis.
- No es adecuado para muestras inestables o que cambian de composición rápidamente después de su preparación.
- Exige una técnica cuidadosa y personal capacitado para obtener resultados precisos y reproducibles.

Principio del formulario

Final del formulario

■ MÉTODO DE LAS PORCIONES INDIVIDUALES (PATRÓN PRIMARIO)

Se pesa una porción de sustancia patrón primario, se disuelve en un volumen de agua cualquiera y luego se procede a titular con la solución cuya concentración se quiere determinar. Determinado su gasto y en función del reactivo patrón pesado se calcula la concentración exacta de la solución aplicando relaciones de equivalencia química.

Ventajas del método de la porción pesada

- Permite medir la cantidad de muestra con alta precisión utilizando una balanza analítica.
- Es adecuado para muestras sólidas o cuando no es posible medir el volumen con exactitud.
- Reduce los errores asociados a la medición de volúmenes.



- Facilita el cálculo de la concentración o del contenido del analito a partir de la masa conocida.
- Es un método sencillo y ampliamente utilizado en análisis cuantitativos.
- Ofrece buena reproducibilidad cuando se emplea una técnica de pesada adecuada.
- Puede utilizarse para preparar soluciones patrón o muestras de concentración conocida.

Desventajas del método de la porción pesada

- Requiere una balanza analítica calibrada y de alta precisión.
- Puede presentar errores si la muestra absorbe humedad, pierde agua o es volátil durante la pesada.
- La muestra debe ser homogénea; de lo contrario, la porción pesada puede no ser representativa.
- El proceso de pesada puede ser más lento que la medición volumétrica.
- Existe riesgo de pérdidas de muestra durante la transferencia al recipiente de análisis.
- No es adecuado para sustancias muy higroscópicas o inestables, ya que su masa puede variar durante la manipulación.
- La contaminación de la muestra o del recipiente de pesada puede afectar la exactitud de los resultados.



■ MÉTODO DE LA SOLUCIÓN VALORADA (ESTÁNDAR SECUNDARIO)

Se denomina también método del patrón secundario, que es un compuesto cuya pureza se ha determinado por medio de un análisis químico y sirve de referencia para un método de análisis por titulación. Un **estándar secundario** es una solución cuya concentración no puede conocerse con suficiente exactitud solo por preparación, por lo que **debe estandarizarse** frente a un **estándar primario** antes de utilizarse en una valoración.

La concentración de la solución se encuentra titulándola con otra solución que presenta una concentración exactamente conocida, es decir, la solución que previamente ha sido estandarizada se puede utilizar como un patrón secundario para obtener la normalidad de otra solución. En trabajos que son de exactitud elevada es preferible estandarizar ambas soluciones con su respectivo standard primario.

Ventajas de la valoración con un estándar secundario

- Permite obtener una concentración exacta del reactivo después de su estandarización.
- Es útil cuando no existe un estándar primario adecuado para realizar la valoración directamente.
- Facilita la preparación de soluciones de uso rutinario en el laboratorio.
- Muchos estándares secundarios son más económicos y fáciles de preparar que algunos estándares primarios.
- Permite realizar un gran número de análisis una vez que la solución ha sido estandarizada.



- Proporciona resultados confiables siempre que la estandarización se realice periódicamente.

Desventajas de la valoración con un estándar secundario

- Requiere una estandarización previa frente a un estándar primario, lo que aumenta el tiempo de trabajo.
- Su concentración puede cambiar con el tiempo por evaporación, absorción de humedad, reacción con el aire o descomposición química.
- Debe verificarse y reestandarizarse periódicamente para mantener la exactitud.
- Es más susceptible a errores si no se almacena correctamente.
- La precisión de los resultados depende de la calidad de la estandarización inicial.
- No puede utilizarse como referencia absoluta sin haber sido previamente estandarizado. Principio del formulario

Final del formulario

FORMAS DE ENCONTRAR LA VERDADERA CONCENTRACIÓN

Usualmente se emplean las siguientes formas:

1.- FACTOR DE CORRECCIÓN

Es un factor o número que al multiplicar los mililitros de una solución supuestamente de una concentración se convierte en un volumen exactamente de la concentración requerida o exacta. Suponer una reacción de titulación en la que el analito se ha agotado por reacción con el titulante. En el punto de equivalencia se tiene que:



N_o miliequivalente de titulante = N_o miliequivalente del estándar

Donde:

N_o miliequivalente de titulante = volumen titulante (ml) x
Normalidad (meq/ ml)

N_o miliequivalente de estándar = peso del estándar medido x meq
estándar

igualando ambos términos

volumen titulante x normalidad = peso estándar x meq estándar

se despeja el volumen que se llamará volumen teórico

$$\text{volumen (teórico)} = \frac{\text{peso estándar o reactivo patrón medido}}{\text{meq estándar del reactivo patrón x Normalidad}} =$$

Como en la parte experimental se tiene un gasto o volumen práctico,
el factor de corrección se calcula en base a la siguiente fórmula:

$$\text{Factor de corrección} = \frac{\text{volumen teórico}}{\text{volumen práctico}}$$

Este factor se multiplicará por los mililitros gastados de la solución
que se ha factorizado.

2.- Encontrar la verdadera concentración de la solución

Para ellos se emplea la ecuación de dilución siguiente:

$$\text{VolumenA x NormalidadB} = \text{VolumenA x NormalidadB}$$

ó aplicando la siguiente relación:

$$N = \frac{\text{Peso standard primario tomado}}{\text{-----}}$$

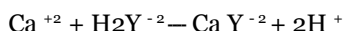
Miliequivalente standard primario X volumen práctico



EJEMPLO DE VALORACIÓN POR EL MÉTODO DEL PIPETEO

Una muestra de CaCO_3 puro que pesa 0.4148 g se disuelve en ácido clorhídrico 1 M y se diluye a 500 ml en una fiola. Con una pipeta se toma una alícuota de 50 ml y se coloca en un matraz erlenmeyer, la solución se titula con 40.34 ml de una solución de Etilen diamino tetraacético (EDTA) utilizando como indicador negro de eriocromo T. Calcular el factor de corrección y la verdadera molaridad de la solución de EDTA por el método del pipeteo

La reacción de esta titulación es:



Reactivo patrón titulante ión complejo

cálculo del peso de CaCO_3 en la alícuota

$$\frac{0.4148\text{g} \times 50\text{ml (alícuota)}}{500\text{ ml}} = 0.04148\text{g de } \text{CaCO}_3$$

500 ml

En el punto de equivalencia se tiene:

Relación estequiométrica = $\frac{1 \text{ mmol EDTA}}{1 \text{ mmol } \text{CaCO}_3}$

$$1 \text{ mmol } \text{CaCO}_3$$

$$V_{\text{ml}} \times M_{\text{EDTA}} = \text{mmol } \text{CaCO}_3$$

cálculo del volumen teórico

$$V_{\text{ml}} = \frac{\text{mmol de } \text{CaCO}_3}{M_{\text{EDTA}}}$$

$$\text{mmol de } \text{CaCO}_3 = \frac{\text{peso de } \text{CaCO}_3 \text{ en la alícuota} \times \text{mmol de } \text{CaCO}_3}{0.10009\text{g}}$$



reemplazando en la ecuación anterior

$$V_{ml} = \frac{\text{peso (g) de CaCO}_3 \text{ en la alícuota}}{0.10009 \text{ g /mmol} \times 0.01 \text{ mmol / ml}} = \frac{0.04148 \text{ g}}{0.0010009 \text{ mmol}} = 41.4427 \text{ ml}$$

cálculo del factor de corrección

$$\text{Factor de corrección} = \frac{\text{Volumen teórico}}{\text{volumen práctico}} = \frac{41.4427 \text{ ml}}{40.34 \text{ ml}} = 1.02733$$

Cálculo de la verdadera molaridad

$$M_{\text{EDTA}} = \frac{\text{peso(g) de CaCO}_3 \text{ en la alícuota}}{0.10009 \text{ g /mmol} \times 40.34 \text{ ml}} = \frac{0.04148 \text{ g de CaCO}_3}{0.01027 \text{ mmol}} = 0.01027 \text{ mmol /ml}$$

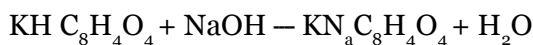
O también se puede calcular de la siguiente manera:

$$\frac{0.04148 \text{ g CaCO}_3 \times 1 \text{ mmol CaCO}_3 \times 1 \text{ mmol EDTA}}{40.34 \text{ ml EDTA} \times 0.10009 \text{ g CaCO}_3 \times 1 \text{ mmol CaCO}_3} = 0.01027 \text{ mmol /ml}$$

EJEMPLO DE VALORACIÓN POR EL MÉTODO DE LA PORCIÓN PESADA

Se preparó una solución de hidróxido de sodio N / 10 y se procedió a estandarizar la solución con un reactivo patrón de biftalato de potasio (PM = 204.22 g) , pesando para ello 0.2000 g del reactivo sólido y en la titulación se gastó 10 ml de la solución del álcali. Calcular el factor de corrección y la normalidad verdadera (método de la porción individual pesada).

La reacción de la valoración es:



reactivo patrón

titulante



peso equivalente del biftalato:

$$PE = 204.22 = 204.22 \text{ g /eq}$$

cálculo del volumen teórico

$$\text{Volumen teórico} = \frac{\text{peso del reactivo patrón}}{\text{meq reactivo patrón} \times \text{Normalidad base}} =$$

$$\text{Volumen teórico} = \frac{0.2000 \text{ g}}{0.20422 \text{ g / meq} \times 0.100 \text{ meq / ml}} = 9.79336 \text{ ml}$$

cálculo del factor de corrección

$$\text{Factor} = \frac{\text{Volumen teórico}}{\text{volumen práctico}} = \frac{9.79336 \text{ ml}}{10 \text{ ml}} = 0.97933$$

cálculo de la verdadera normalidad

$$\text{Normalidad verdadera} = \frac{0.2000 \text{ g}}{0.20422 \text{ g / meq} \times 10 \text{ ml}} = 0.09793 \text{ meq / ml}$$

O:

$$\frac{0.2000 \text{ g KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4 \times 1 \text{ meq KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4}{10 \text{ ml NaOH}} \times \frac{1 \text{ meq NaOH}}{0.20422 \text{ g}} = 0.09793 \text{ meq / ml}$$

$$\text{relación} = \underline{1 \text{ mmol KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4}$$

$$1 \text{ mmol NaOH}$$

cálculo de la molaridad:

$$\frac{0.2000 \text{ g KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4 \times 1 \text{ mmol KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4}{10 \text{ ml NaOH}} \times \frac{1 \text{ mmol NaOH}}{0.20422 \text{ g}} = 0.09793 \text{ mmol / ml}$$



EJEMPLO DE VALORACIÓN POR EL MÉTODO DEL ESTÁNDAR SECUNDARIO

En una estandarización de una solución de yodo 0.1N por el método del estándar secundario, se toma 20 ml de una solución de yodo (I_2), y se titula con una solución de tiosulfato de sodio ($Na_2 S_2 O_3$) 0.100N con factor de corrección de 1.0062 siendo su gasto de 19.8 ml. Calcular el factor de corrección y la verdadera normalidad de la solución de yodo.

Cálculo del factor de corrección

Factor = $\frac{\text{ml de tiosulfato de sodio} \times \text{factor de corrección}}{\text{ml de solución de yodo}}$

$$\text{Factor} = \frac{19.8 \text{ ml} \times 1.0062}{20 \text{ ml}} = 0.9961$$

cálculo de la verdadera normalidad

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

$$N = \frac{0.1000 \text{ Meq/ml} \times 19.8 \text{ ml} \times 1.0062}{20 \text{ ml}} = 0.09961 \text{ meq / ml}$$

O:

$$20 \text{ ml} \times N_1 = 0.10062 N_2 \times 19.8 \text{ ml}$$

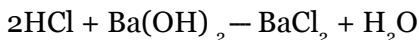
$$N_1 = 0.09961 \text{ meq/ml}$$

EJEMPLO

Exactamente 50.0 ml de una solución requirieron 29.71 ml de una solución 0.01963 M de $Ba(OH)_2$ para alcanzar el punto final, usando como indicador verde de bromocresol. Calcúlese la molaridad del HCl.



Reacción química:



En la titulación, 1 mmol de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ reacciona con 2 mmol de HCl, y por lo tanto la relación estequiométrica es:

$$\text{Relación estequiométrica} = \frac{2\text{mmol HCl}}{1\text{mmol Ba}(\text{OH})_2}$$

El número de milimoles del patrón:

$$\text{Cantidad de Ba}(\text{OH})_2 = 29.71 \text{ ml Ba}(\text{OH})_2 \times 0.01963 \text{ mmol Ba}(\text{OH})_2 = 0.5832 \text{ mmol Ba}(\text{OH})_2$$
$$\text{ml Ba}(\text{OH})_2$$

Para obtener el número de milimoles de HCl, se multiplica este resultado por la relación estequiométrica anterior:

$$\text{Cantidad de HCl} = 0.5832 \text{ mmol Ba}(\text{OH})_2 \times \frac{2\text{mmol HCl}}{1\text{mmol Ba}(\text{OH})_2} = 1.1664 \text{ mmol HCl}$$

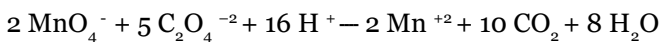
El número de milimoles de HCl por ml se obtiene dividiendo lo anterior entre el volumen del ácido,

$$\text{Molaridad HCl} = \frac{1.1664 \text{ mmol HCl}}{50 \text{ ml}} = 0.0233 \text{ mmol/ml}$$

EJEMPLO

En la estandarización de una solución de permanganato de potasio se empleó 0.2121 g de Oxalato de sodio puro ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 134 \text{ g/mol}$) y se necesitó en la titulación 43.31 ml de KMnO_4 . ¿Cuál es la molaridad de la solución de KMnO_4 ?

La reacción de titulación es:



La relación estequiométrica es la siguiente:

$$\text{Relación estequiométrica} = \frac{2 \text{ mmol KMnO}_4}{5 \text{ mmol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

La cantidad de oxalato de sodio es:

$$\text{Cantidad de Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 0.2121 \text{ g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times \frac{1 \text{ mmol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{0.134 \text{ g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 1.5828 \text{ mmol}$$

El número de milimoles de KMnO_4 se obtiene multiplicando este resultado por la relación estequiométrica

$$\text{Cantidad de KMnO}_4 = 1.5828 \text{ mmol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times \frac{2 \text{ mmol KMnO}_4}{5 \text{ mmol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0.63312 \text{ mmol KMnO}_4$$

La molaridad se obtiene dividiendo entre el volumen de KMnO_4 gastado.

$$\text{Molaridad del KMnO}_4 = \frac{0.63312 \text{ mmol KMnO}_4}{43.31 \text{ ml KMnO}_4} = 0.01462 \text{ mmol/ml}$$

PRINCIPIOS GENERALES DE TITULACIÓN

En todo el análisis volumétrico, sea para la normalización de soluciones o para el análisis de muestras, deben observarse los siguientes principios:

1.- La muestra tomada no debe ser demasiado pequeña, para que los errores de pesada, den lugar a errores relativos pequeños

2.- El volumen consumido de reactivo titulante no debe ser demasiado pequeño

3.- La muestra tomada no debe ser tan grande que dé lugar a que haya que volver a llenar la bureta para completar la valoración. Esto no sólo es molesto, sino que implicaría errores de lectura



4.- La concentración de la solución titulante debe elegirse en concordancia con las condiciones 1 a 3. Es evidente que el tamaño de la muestra, la concentración del titulante y su volumen están también relacionados con la concentración del analito presente en la muestra a valorar.

5.- En general, es recomendable efectuarse la valoración directa hasta el punto final. Sobrepasar este punto y valorar por retroceso con otra solución patrón es molesto y presenta mayor posibilidad de error.

6.- cuando sea posible, deben efectuarse determinaciones en blanco con el indicador y restarse las cantidades de reactivo que en ellas se consume de la cantidad gastada en la valoración

7.- La normalización o el análisis deben fundamentarse en los resultados de al menos tres valoraciones en estrecha concordancia, preferiblemente con cantidades algo diferentes de muestra para evitar cualquier prejuicio personal en la detección del punto final. Para trabajos de la más elevada exactitud, o para la evaluación estadística de la veracidad de un método, deben valorarse muchas muestras repetidas.

CONSERVACIÓN DE SOLUCIONES ESTÁNDARES

Para conservar y guardar soluciones estándares es necesario tomar precauciones especiales:

- El frasco debe conservarse herméticamente cerrado para evitar evaporación del disolvente
- Antes de extar la solución, el frasco se agitará con mucho cuidado para asegurar uniformidad de composición



- La solución estándar no debe mojar el tapón de vidrio del frasco de la solución
- Las soluciones deben protegerse de los gases atmosféricos, como bióxido de carbono.
- Algunas soluciones deben conservarse en frascos de vidrio de color ámbar o guardarse en la obscuridad mientras no se usan, para prevenir su descomposición por efecto catalítico.

CÁLCULOS VOLUMÉTRICOS

La forma más usual de expresar la concentración de las soluciones en análisis volumétrico es, mediante la normalidad. La disolución 1 N contiene un equivalente gramo de soluto por litro de disolución para un determinado tipo de reacción.

La ventaja de expresar las concentraciones basándose en el equivalente químico es la relación sencilla 1:1 implicada en reacciones del mismo tipo. Por ejemplo, un equivalente de hidróxido de sodio reacciona con un equivalente de ácido clorhídrico y con un equivalente de ácido sulfúrico o de cualquier otro ácido independientemente del número de iones hidrógeno por molécula de ácido.

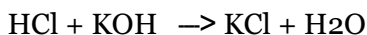
El modo de definir estos pesos depende del tipo de, valoración en la que participe la sustancia en estudio, según se trate de una valoración de neutralización, de una precipitación, de una formación de complejos o de una de óxido reducción.



1. VOLUMETRÍA DE NEUTRALIZACIÓN

El peso equivalente de una sustancia que participa en una reacción de neutralización es el peso en gramos de la misma que proporciona o reacciona con un peso fórmula o mol (1.008) de ion hidrógeno (H^+)

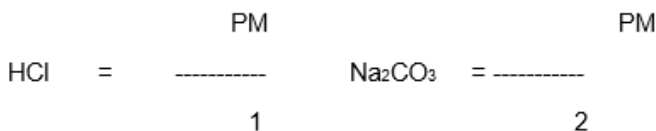
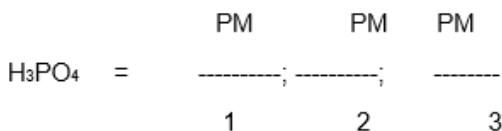
También se le define como el peso fórmula dividido entre el número de átomos de hidrógeno reactivos en un ácido. En una base, es el número de átomos de hidrógenos que se necesitan para neutralizar cada molécula de la base. Para encontrar el equivalente gramo se debe escribir la ecuación de reacción y calcular cuantos gramos de sustancia dada corresponden en la ecuación a 1 átomo o a un ión de hidrógeno. Por ejemplo, en la reacción:



Un equivalente gramo de ácido es igual a una molécula gramo (mol) de ácido clorhídrico por que precisamente estas cantidades de ácido (36.46 g.) corresponden durante la reacción a un ión gramo de hidrógeno que interacciona con los iones hidroxilo de álcali. En el caso de las bases se encuentran de manera análoga a los ácidos, con la diferencia de que sus moléculas gramo se deben dividir en este caso por el número de iones OH^- que participan en la reacción.

Ejemplos:





2. VOLUMETRÍA DE PRECIPITACIÓN - COMPLEJOS

El peso equivalente es el peso de la sustancia que reacciona o es químicamente equivalente a un átomo gramo de un catión monovalente, 1/2 mol de un catión divalente, 1/3 mol de un catión trivalente en el precipitado o complejo formado.

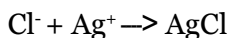
El peso equivalente de un ión metálico es el peso de la fórmula del ión dividido entre la carga del ión.



$$\text{Peso equivalente} = \frac{\text{Peso de la fórmula}}{\text{carga del catión}}$$

ejemplo:

a) En la reacción volumétrica del cloruro de plata:

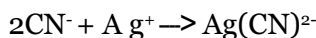


$$\text{PE (AgNO}_3\text{)} = \frac{\text{PM}}{1}$$

$$\text{PE (KCl)} = \frac{\text{PM}}{1}$$

Un mol de nitrato de plata contiene un equivalente, por que es la cantidad de dicha sustancia que aporta un átomo gramo de plata, catión monovalente, en el precipitado. En la misma reacción el peso equivalente del cloruro de potasio coincide con su peso molecular, pues dicho compuesto aporta la cantidad de ión cloruro que reacciona con un átomo gramo del catión monovalente plata.

En la reacción:



$$\text{PE (2KCN)} = \frac{\text{PM}}{2}$$

2

El peso equivalente del cianuro de potasio es 2KCN, pues se necesitan 2CN⁻ para completar la reacción con átomo gramos del catión monovalente plata en la formación del complejo.



3.VOLUMETRÍA POR ÓXIDO REDUCCIÓN O REDOXIMÉTRICA

El peso equivalente de una sustancia es el peso de la misma sustancia que reacciona o se equivale a un mol de electrones transferidos en la reacción que tenga lugar. En este caso es el peso de la formula de la sustancia que se pega o que se va a calcular, dividido entre el número de electrones ganados o perdidos en la reacción de dicha sustancia.

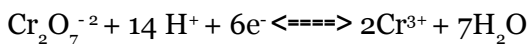
En forma general se tiene:

$$PE = \frac{PM}{n}$$

Donde n = número de moles de H⁺, electrones o cationes monovalentes combinados con la sustancia reaccionante.

Ejemplo:

En la semireacción siguiente:

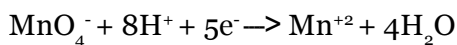


En este caso el número de oxidación de 2 átomos de cromo pasa de +12 a 6+ ósea, experimenta un cambio de 6 unidades. El equivalente gramo del dicromato de potasio es 1/6 de mol.

$$PM \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7. \quad 294.22\text{g}$$

$$Pe = \frac{\quad}{6} = \frac{\quad}{6} = 49.036\text{g/eq}$$

En la semi reacción:



Para ajustarla atómicamente se necesitan 8H^+ y para ajustarla eléctricamente se requieren 5 electrones en el miembro de la izquierda, por lo tanto, el ión permanganato toma 5 electrones por lo que su peso equivalente es igual a un quinto de mol.

$$P_e = \frac{PM \text{ KMnO}_4}{5} = \frac{158,03 \text{ g}}{5} = 31,606 \text{ g / eq}$$



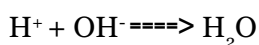
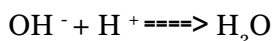


CAPÍTULO VII

VOLUMETRÍA POR NEUTRALIZACIÓN

GENERALIDADES

El método de titulación ácido - base o por neutralización comprende todas las determinaciones basadas en las reacciones entre las soluciones patrones de ácidos fuerte y de bases fuertes que se emplean ampliamente para determinar analitos que por sí mismo son ácidos y bases, o bien para analitos que pueden convertirse en estas especies mediante un tratamiento químico. Se basa en la siguiente reacción:



Analito titulante

El objeto de la titulación de una solución alcalina con una solución valorada de un ácido, es determinar la cantidad de ácido que es químicamente equivalente a la base presente. Cuando el ácido que se agrega equivale a la base presente, se ha hallado el punto de equivalencia, punto estequiométrico o punto final teórico.

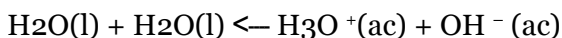
La magnitud de pH en el punto de equivalencia depende de la naturaleza de las sustancias que reaccionan (ácidos o bases) y de sus concentraciones.



ÁCIDOS

Un ácido (del latín acidus, que significa agrio) es considerado como cualquier compuesto químico que, cuando se disuelve en agua, produce una solución con una actividad de catión hidronio mayor que el agua pura, esto es, un pH menor que 7.

Svante Arrhenius lo define como una sustancia que aumenta la concentración de catión hidronio cuando se disuelve en agua, ácido es cualquier sustancia que se ioniza parcial o completamente en agua para dar iones hidrógeno y que se asocian con el disolvente para dar iones hidronio, H_3O^+ . Esta definición parte del equilibrio de disociación del agua en hidronio e hidróxido:

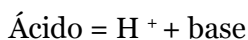


En agua pura, la mayoría de moléculas existen como H_2O , pero un número pequeño de moléculas están constantemente disociándose y reasociándose. El agua pura es neutra con respecto a la acidez o basicidad, debido a que la concentración de iones hidróxido es siempre igual a la concentración de iones hidronio.

Los químicos generalmente escriben $\text{H}^+(\text{ac})$ y se refieren al ion hidrógeno cuando describen reacciones ácido-base.

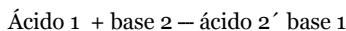
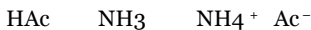
En 1923, los químicos Nicolaus Bronsted y Thomas Lowry reconocieron que las reacciones ácido-base involucran la transferencia de un protón, un ácido de Bronsted-Lowry es una especie que dona un protón a una base y una base es cualquier sustancia que puede aceptar un protón.

Así se puede escribir una mediarreacción:



El ácido y la base de una media reacción se llaman pares conjugados. Los protones libres no existen en solución, y debe haber un aceptor de protones (base) antes de que un donador de protones (ácido) libere su protón, es decir, debe haber una combinación de dos disolventes.

Algunos ejemplos:



En el segundo ejemplo, el ion acetato es la base conjugada del ácido acético, y el ion amonio es el ácido conjugado del amoníaco. Es evidente que una sustancia no puede actuar como ácido a menos de que esté presente una base para aceptar protones. Así los ácidos sufrirán ionización completa o parcial en disolventes básicos, como el agua, el amoníaco líquido o el etanol, dependiendo de la basicidad del disolvente y de la fortaleza del ácido, aunque, en disolventes neutros o inertes, la ionización será insignificante. Por otro lado, la ionización en el disolvente no es un requisito previo para una reacción ácido base.

Los sistemas ácido-base son diferentes de las reacciones redox en que no hay un cambio en el estado de oxidación. Los ácidos pueden existir en forma de sólidos, líquidos, o gases, dependiendo de la temperatura, también pueden existir como sustancias puras o en solución.

También en 1923, Lewis introdujo la teoría electrónica de los ácidos y las bases. En la teoría de Lewis, un ácido es una sustancia que puede aceptar un par de electrones, y una base es una sustancia que



puede donar un par de electrones. La segunda a menudo contiene un oxígeno o un nitrógeno como donador de electrones, así sustancias que no contienen hidrógeno podrían ser incluidas como ácidos

CLASIFICACIÓN DE LA VOLUMETRÍA POR NEUTRALIZACIÓN

Se divide en dos métodos:

MÉTODOS ACIDIMÉTRICOS

Son métodos volumétricos que consisten en determinar el grado de basicidad de una sustancia o solución, debido a la presencia de bases libres o formadas por hidrólisis de sales de ácidos débiles, con una solución valorada ácida.

En las titulaciones ácido - base se utilizan como agentes valorantes soluciones de ácidos fuertes tales como el HCl, HClO_4 , H_2SO_4 y muy rara vez el HNO_3 . Las titulaciones ácido - base, se utilizan mucho para los análisis químicos. En la mayoría de las aplicaciones, el solvente utilizado es el agua, formando soluciones acuosas.

Para la química de las soluciones acuosas, un ácido se define como una sustancia que incrementa la concentración de iones hidrógeno o ión hidronio cuando se agrega agua. Por el contrario, una base hace disminuir la concentración de iones hidronio. La fórmula H_3O^+ , que representa al ión hidronio, describe con mayor exactitud a la especie que se ha designado por H^+ . El ión hidronio es una combinación de H^+ con H_2O



REACTIVOS ÁCIDOS

No todos los ácidos son adecuados para la preparación y uso de soluciones valoradas. Las soluciones patrón empleadas en las titulaciones de neutralización son ácidos o bases fuertes, ya que reaccionan más completamente con un analito que las correspondientes especies más débiles, de manera que se obtienen puntos finales mejor definidos.

Las soluciones patrón de ácidos se preparan por la dilución de los ácidos clorhídrico, perclórico o sulfúrico concentrados. Se deben considerar los siguientes factores al elegir un ácido para una solución estándar:

- El ácido debe ser fuerte, es decir altamente disociado.
- El ácido no debe ser volátil.
- La solución del ácido debe ser estable.
- Las sales del ácido deben ser solubles.
- El ácido no debe ser oxidante fuerte para que no destruyan los compuestos orgánicos que se utilizan como indicadores

ÁCIDO CLORHÍDRICO

Es el reactivo volumétrico más empleado, el reactivo de fábrica presenta una concentración de 10.5N a 12N. El cloruro de hidrógeno, es un gas, forma la solución de ácido clorhídrico en medio acuoso, normalmente en análisis volumétrico se utilizan soluciones diluidas como 0.1N - 0.2N, es decir; son soluciones estables a bajas concentraciones, se pueden utilizar en presencia de la mayor parte de cationes sin que se produzcan interferencias debido a la formación de precipitados, excepto con las sales de cloruro de plata, de plomo y de mercurio (I) que son insolubles. Se prefiere el ácido clorhídrico, porque la mayoría de los cloruros son solubles en agua.



Ventajas del ácido clorhídrico

1. **Alta precisión,** Produce puntos finales bien definidos cuando se utiliza un indicador ácido-base adecuado.
2. **Fácil preparación,** Puede prepararse a partir de ácido clorhídrico concentrado y diluirse a la concentración deseada.
3. **Amplia aplicación,** Se emplea para valorar bases fuertes y débiles, como NaOH, KOH, carbonatos y bicarbonatos.
4. **Bajo costo,** Es un reactivo económico y de fácil disponibilidad en laboratorios.
5. **Buena solubilidad,** Se mezcla completamente con agua, lo que facilita la preparación de soluciones homogéneas.

Desventajas

1. **No es un patrón primario,** Su concentración puede variar, por lo que debe estandarizarse antes de su uso con un patrón primario (como carbonato de sodio anhidro).
2. **Volatilidad,** El HCl puede desprender vapores de cloruro de hidrógeno, modificando ligeramente su concentración durante el almacenamiento.
3. **Corrosivo,** Puede causar quemaduras y dañar equipos metálicos si no se manipula adecuadamente.
4. **Requiere almacenamiento adecuado,** Debe conservarse en recipientes bien cerrados para minimizar la pérdida de HCl y evitar cambios en la concentración.



5. **Interferencias**, No es adecuado para valorar sustancias que reaccionan con los iones cloruro o en sistemas donde estos interfieren con el análisis.
6. **Riesgo para la salud**, Sus vapores son irritantes para los ojos, la piel y las vías respiratorias, por lo que debe manipularse con equipo de protección personal y en un área bien ventilada.

En conjunto, el **ácido clorhídrico (HCl)** es una de las soluciones valorantes más utilizadas en las titulaciones ácido-base debido a su alta reactividad, precisión y bajo costo. Sin embargo, para obtener resultados confiables, es indispensable **estandarizar la solución** y manipularla bajo condiciones de seguridad adecuadas.

ÁCIDO SULFÚRICO

Es otro reactivo que se utiliza para preparar soluciones valoradas. El producto de fabrica se presenta una concentración 36N y se emplea en ocasiones para valoraciones en forma alternativa al ácido clorhídrico, forma ciertas sustancias insolubles con determinados iones como los metales alcalinotérreos y plomo.

El ácido sulfúrico concentrado caliente es un poderoso oxidante y peligroso, sin embargo, las soluciones diluidas frías son relativamente inocuas.

Ventajas

El **ácido sulfúrico (H₂SO₄)** es uno de los ácidos más utilizados como solución valorante y reactivo en química analítica debido a sus propiedades. Sus principales ventajas son:



1.- Ácido fuerte, se disocia casi completamente en agua, proporcionando una concentración de iones H^+ para análisis por neutralización.

2.-Alta estabilidad química, Las soluciones de H_2SO_4 mantienen su concentración durante largos periodos si se almacenan correctamente.

3.- Baja volatilidad, A diferencia del ácido clorhídrico (HCl), el H_2SO_4 prácticamente no se evapora, por lo que su concentración cambia muy poco con el tiempo.

4.- Permite obtener resultados precisos, Su estabilidad favorece valoraciones con buena exactitud y reproducibilidad.

5.- Amplia disponibilidad y bajo costo, Es un reactivo de fácil adquisición y relativamente económico para laboratorios e industrias.

6.- Compatible con numerosas valoraciones ácido-base, Se emplea en la estandarización de bases fuertes como NaOH y KOH y en diversos procedimientos analíticos.

7.- No introduce iones cloruro, Esto es una ventaja en análisis donde los cloruros podrían interferir, como algunas determinaciones de metales o reacciones de precipitación.

8.- Alta capacidad de protonación, Al ser un ácido diprótico, puede aportar dos protones por molécula, lo que resulta útil en determinadas aplicaciones analíticas.

Estas características hacen que el H_2SO_4 sea un reactivo muy confiable y ampliamente utilizado en análisis químico, especialmente en técnicas de **volumetría por neutralización**.



Desventajas

Las principales **desventajas del ácido sulfúrico (H_2SO_4)**, especialmente cuando se utiliza como solución valorante en análisis volumétrico, son las siguientes:

1. **Altamente corrosivo**, puede causar quemaduras graves en la piel y daños severos en los ojos. También corroe muchos materiales metálicos.
2. **Reacción exotérmica con el agua**, al diluirlo libera una gran cantidad de calor, por lo que siempre debe agregarse el ácido al agua y nunca, al contrario.
3. **Riesgos para la seguridad**, su manipulación requiere equipo de protección personal (guantes, gafas y bata) y procedimientos de seguridad estrictos.
4. **Puede provocar interferencias**, los iones sulfato pueden formar precipitados con algunos cationes (como Ba^{2+} , Pb^{2+} y Ca^{2+}), interfiriendo en ciertos análisis químicos.
5. **No es adecuado para todas las valoraciones**, en algunas titulaciones ácido-base puede ser preferible utilizar HCl o HNO_3 cuando el sulfato interfiere con la reacción o el indicador.
6. **Difícil manejo por su viscosidad**, el ácido sulfúrico concentrado es más viscoso que otros ácidos fuertes, lo que dificulta su manipulación y dosificación precisa.
7. **Puede deteriorar equipos y materiales**, si no se limpia adecuadamente, puede dañar vidriería, superficies y equipos de laboratorio.



8. Reacciona con sustancias orgánicas, es un potente agente deshidratante, por lo que puede carbonizar materiales orgánicos como papel, madera o tejidos, aumentando el riesgo de accidentes.

En **volumetría**, estas desventajas hacen que el H_2SO_4 requiera un manejo cuidadoso y que, en algunos casos, se prefieran otros ácidos fuertes cuando existe riesgo de interferencias. **ÁCIDO NÍTRICO**

El reactivo de fábrica tiene una normalidad de 14N, es una solución inestable cuando se calienta o se expone a la luz; presenta un poder fuertemente oxidante. En cambio, las soluciones de ácido nítrico diluidas a un nivel de concentración de 0.1M o más bajo, son estables largo tiempo, pero presenta el **Ácido fuerte**, Se disocia completamente en agua, proporcionando una concentración efectiva de iones H^+ y permitiendo reacciones de neutralización rápidas y completas, el inconveniente que presenta el problema de afectar a numerosos indicadores debido al poder oxidante que presenta.

ÁCIDO PERCLÓRICO

Tiene una concentración 12N; es fuerte, estable y no es volátil; puede reaccionar en caliente con la materia orgánica formando mezcla explosiva, sus soluciones diluidas son preferidas para titulaciones en medios no acuosos y presentan el inconveniente de formar productos insolubles con los iones potasio y amonio.

ÁCIDO ACÉTICO

No es adecuado como valorante estándar a causa de que el cambio de pH que ocurre cerca del punto de equivalencia, es demasiado pequeño para dar un producto final neto.



CONCENTRACIONES COMERCIALES DE ALGUNOS ÁCIDOS

NOMBRE	% EN PESO	DENSIDAD	NORMALIDAD
Ácido clorhídrico			
	32	1.16	10.0
	36	1.18	12.0
	38	1.19	12.5
Ácido sulfúrico			
	95-98	1.84	36.0
Ácido nítrico			
	65	1.40	14.0
	86	1.50	20.0
Ácido acético			
	96	1.06	17.0
	99-100	1.06	18.0

Las soluciones para valoraciones ácido bases, se pueden preparar de diversas maneras. El procedimiento usual consiste en diluir a un volumen prefijado una cantidad adecuada del reactivo concentrado y valorar la solución diluida frente a una base tipo primario.

CÁLCULOS PARA PREPARAR UNA SOLUCIÓN N/10 DE ÁCIDO CLORHÍDRICO

El HCl concentrado tiene un peso fórmula de 36.465 gr. Contiene no menos de 36.5% de HCl p/p, su densidad o peso específico es de 1.85 gr/ml

DATOS:

Densidad = 1.185gr/ml

Concentración = 36.5 % p/p

Peso fórmula = 36.465gr.

El HCl tiene un átomo de hidrógeno reemplazable, por lo que su peso equivalente es :



$$PE = \frac{\text{Peso fórmula } 36.465\text{gr.}}{\text{\#hidrógenos } 1} = 36.465\text{gr.}$$

Como deseamos prepara 1 litro de una solución N/10 de HCl se tiene:

$$N/1 \text{ ----> } 36.465 \text{ gr. de HCl ----> } 1000\text{ml.}$$

$$N/10 \text{ ----> } 3.6465 \text{ gr. de HCl ----> } 1000\text{ml.}$$

A continuación, se calcula que cantidad de HCl al 36.5% contiene la misma cantidad de HCl anhidro.

$$100\text{gr de ácido } 36.5\% \text{ contiene } 36.465\text{gr. de HCl}$$

$$x\text{gr. de ácido } 36.5\% \text{ contiene } 3.6465\text{gr. de HCl}$$

$$x = 9.99 \text{ gr.}$$

Calcular el volumen requerido para preparar la solución teniendo en consideración la densidad del ácido:

$$1\text{ml de HCl al } 36.5\% \text{ pesa } 1.185\text{gr.}$$

$$x \text{ de HCl al } 36.5\% \text{ pesa } 9.99 \text{ gr.}$$

$$x = 8.4 \text{ ml.}$$

El cálculo del volumen que se desea medir de la solución concentrada para preparar la solución requerida, se puede calcular también por el método siguiente:

$$\frac{0.1 \text{ eq.} \times 36.465 \text{ gr. Ácido} \times 100\text{gr. Reactivo} \times 1\text{ml. Reactivo} \times 1\text{Litro}}$$

$$1 \text{ litro} \quad 1 \text{ eq. HCl} \quad 36.5 \text{ gr. Ácido} \quad 1.185 \text{ gr reactivo}$$

$$= 8.43 \text{ ml.}$$



PREPARACIÓN DE UNA SOLUCIÓN N/10 DE ÁCIDO CLORHÍDRICO

Se mide con una pipeta o bureta 8.4 ml. de HCl concentrado (ácido original de fábrica) se vierte el ácido en una fiola de 1 litro que contenga unos 500 ml. de agua destilada. Se enrasa con agua y se homogeneiza.

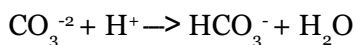
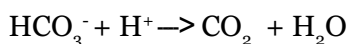
VALORACIÓN CON CARBONATO DE SODIO ANHIDRO (ESTÁNDAR PRIMARIO BÁSICO)

El carbonato de sodio anhidro (Na_2CO_3) es uno de los **patrones primarios** más utilizados en análisis volumétrico, especialmente para la estandarización de soluciones ácidas como el HCl

Es la base estándar más común. Es estable y de gran pureza (99.9%); su desventaja es que puede absorber CO_2 del aire. Puesto que el CO_3^{2-} es una base débil que se emplea únicamente para estandarizar soluciones de ácidos fuertes, como H_2SO_4 y HCl; empleando como indicador el anaranjado de metilo,

En la titulación del carbonato de sodio se observan dos puntos finales. El primero corresponde a la conversión del carbonato en bicarbonato y ocurre aproximadamente a un pH de 8.3; el segundo, que implica la formación de ácido carbónico y dióxido de carbono, se observa aproximadamente a un pH de 3.8.

El ión carbonato es una base, pero se combina con el ion hidrógeno en dos etapas:

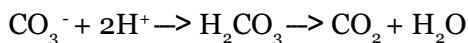
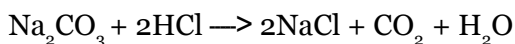


Si se utiliza fenoltaleína como indicador, el cambio de color ocurre cuando la reacción inicial se completa, esto es, cuando el ión carbonato ha reaccionado sólo con un ión hidrógeno. Esto ocasiona un error, puesto que para la formación de un carbonato se emplea dos iones OH⁻.

Si se utiliza el naranja de metilo como indicador, el cambio de color sucede cuando la segunda reacción se completa y no existe ningún error, ya que cada ión carbonato se combina con dos iones hidrógeno. Sin embargo, la fenolftaleína es el indicador adecuado para las titulaciones de ácidos débiles; si el titulante ha absorbido CO₂ se originará un error.

El segundo punto es el que se emplea siempre para las valoraciones, ya que el cambio de pH es mayor que el primero

Las ecuaciones de valoración son:



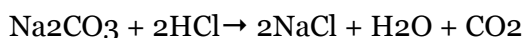
Características del carbonato de sodio anhidro

. Sus principales características son:

1. Alta pureza, Se puede obtener con una pureza superior al 99.9 %, lo que permite preparar soluciones de concentración conocida con gran exactitud.
2. Composición química definida, Tiene una fórmula química estable (Na₂CO₃), por lo que su masa molar (105.99 g/mol) es constante y conocida.
3. Estabilidad química, Es estable al almacenarse en condiciones adecuadas y no se descompone fácilmente.



4. No es higroscópico, El carbonato de sodio anhidro prácticamente no absorbe humedad del aire, lo que facilita su pesaje directo y preciso.
5. Puede secarse fácilmente, Antes de su uso puede secarse (generalmente a 250–270 °C) para eliminar cualquier traza de humedad o bicarbonato, garantizando su estado anhidro.
6. Alta masa equivalente, Su masa equivalente relativamente elevada reduce el error relativo durante el pesaje.
7. Buena solubilidad en agua, se disuelve fácilmente, formando soluciones homogéneas y estables.
8. Reacciona cuantitativamente con los ácidos, Su reacción con ácidos fuertes, como el HCl, es completa y estequiométrica:



1. Fácil manipulación y bajo costo, Es un reactivo económico, seguro y ampliamente disponible en laboratorios.
2. Permite obtener resultados precisos y reproducibles, Debido a sus propiedades físicas y químicas, es ideal para la preparación y estandarización de soluciones valorantes.

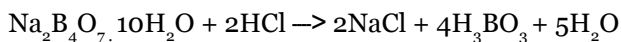
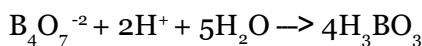
Final del formulario

▪ **BÓRAX ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ = 381.4 gr.)**

Las ventajas son: alto peso equivalente (190.72 gr/mol.) purificación fácil y económica por recristalización, no es higroscópico, da un producto final nítido con rojo de metilo; pues el indicador no vira por el ácido bórico, que es un ácido muy débil.

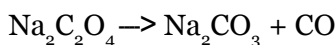


Las ecuaciones de valoración son:

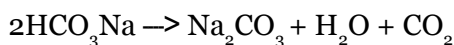


El indicador a utilizar puede ser anaranjado de metilo, verde de bromo cresol, o rojo de metilo. La desventaja es la purificación por la recrystalización.

También se puede utilizar el oxalato de sodio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 134 \text{ gr.}$), forma carbonato por calentamiento hasta calcinación incipiente.



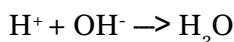
El carbonato se valora después con el ácido a normalizar. El bicarbonato de sodio por calcinación a $270^\circ\text{C} - 300^\circ\text{C}$ se transforma en carbonato.



ALCALIMETRÍA

Son métodos empleados para determinar la acidez de una sustancia o solución problema mediante titulación con una solución valorada básica. Las soluciones alcalinas más comunes son de Na (OH), KOH, y en menor uso el Ba (OH)₂

Se representa por la siguiente reacción química:

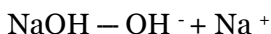


analito titulante producto



DEFINICIÓN DE BASE

Para Svante August Arrhenius una base es, como una definición inicial una sustancia que en disolución acuosa aporta iones OH^- al medio. Un ejemplo es:



La teoría de Bronsted y Lowry de ácidos y bases, formulada en 1923, base es aquella sustancia capaz de aceptar un protón (H^+), esta teoría también se puede aplicar en disolventes no acuosos.

Lewis en 1923 un base es aquella sustancia que puede donar un par de electrones, el ión NH_3 , H_2O , etc tienen un par de electrones no enlazantes, por lo que son bases.

REACTIVOS ÁLCALIS

HIDRÓXIDO DE SODIO

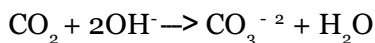
La solución de hidróxido de sodio (NaOH) es una de las bases fuertes más utilizadas en química analítica, especialmente en las valoraciones ácido-base. Es conocido también como sosa cáustica o soda cáustica, es un hidróxido de estado de agregación sólido, blanco, sin olor, higroscópico, bastante soluble en agua, cuando se disuelve en agua o se neutraliza con un ácido libera una gran cantidad de calor.

El hidróxido es corrosivo para la piel y los ojos y por ingestión causa daños al sistema gastrointestinal. Se usa industrialmente en la fabricación de jabones, papel, explosivos, pinturas y productos de petróleo, en galvanoplastia, lavandería y textiles de algodón y se emplea comúnmente en limpiadores de desagües y hornos.

Es la base que más se utiliza en un laboratorio analítico, soluble en agua, siempre está contaminada con pequeñas cantidades de



impurezas de las cuales, la más grave es el carbonato de sodio, es extremadamente higroscópico y absorbe dióxido de carbono de la atmósfera transformándose en el correspondiente carbonato de acuerdo a la siguiente reacción.



Las soluciones de hidróxido de sodio, aunque sean diluidas, atacan lentamente al vidrio y se contaminan con silicato. Para el almacenamiento resultan útiles los frascos de polietileno de tapa de rosca.

CARACTERÍSTICAS DE LA SOLUCIÓN DE HIDRÓXIDO DE SODIO

Sus principales características son:

1. Es una Base fuerte, se disocia completamente en agua, formando una solución acuosa, liberando iones Na^+ y OH^- .
2. Es una solución Incolora e inodora, Cuando es pura, la solución es transparente e incolora, y no debe tener olor.
3. Presenta una alta solubilidad, Se disuelve fácilmente en agua, liberando calor (disolución exotérmica).
4. Presenta un pH alto, presenta un pH entre 12 y 14, dependiendo de la concentración.
5. Es fuertemente Higroscópica, absorbe humedad del aire con facilidad.
6. Absorbe dióxido de carbono (CO_2): Reacciona con el CO_2 del aire formando carbonato de sodio (Na_2CO_3), lo que modifica su concentración.



7. Es corrosiva, puede causar quemaduras en la piel, ojos y otros tejidos; requiere manipulación con equipo de protección.
8. No es un patrón primario, debido a que absorbe agua y CO_2 del ambiente, siendo químicamente inestable, sus soluciones deben estandarizarse antes de usarlas en análisis cuantitativos.
9. Presenta buena conductividad eléctrica, por ser base fuerte al disociarse completamente, conduce eficientemente la corriente eléctrica.
10. Amplio uso analítico: Se emplea en valoraciones de ácidos, determinación de acidez, preparación de soluciones básicas y diversos procesos industriales.

APLICACIONES EN QUÍMICA ANALÍTICA

- Valoraciones ácido-base.
- Determinación de la acidez de alimentos y bebidas.
- Preparación de soluciones de concentración conocida (después de su estandarización).
- Ajuste de pH en procedimientos analíticos.

PRECAUCIONES DE ALMACENAMIENTO

- Conservar en frascos de polietileno o plástico resistente, bien cerrados.
- Evitar el contacto con el aire para minimizar la absorción de CO_2 y humedad.



- Almacenar en un lugar fresco y seco, lejos de ácidos y materiales incompatibles. Principio del formulario

Final del formulario

HIDRÓXIDO DE POTASIO

El hidróxido de potasio, base fuerte, soluble en agua, y es extremadamente higroscópico, también reacciona con el dióxido de carbono, por lo que contiene una determinada cantidad de carbonatos, pero su uso es limitado debido a que su precio es, más elevado que el de el hidróxido de sodio.

HIDRÓXIDO DE BARIO

Presenta el inconveniente de que la mayor parte de las sales de bario son insolubles en agua y en soluciones alcalinas, su principal ventaja es que la solución está siempre libre de carbonatos, minimizando el “error por carbonatos”. Como el hidróxido de bario tiene una solubilidad limitada en agua, la concentración de sus soluciones no puede estar más allá de 0.05N

HIDRÓXIDO DE AMONIO

No se utiliza como reactivo valorante, debido a la volatilidad del amoníaco aún en soluciones diluidas y por ser una base débil.

Las soluciones básicas se deben almacenar en botellas de polietileno y no en botellas de vidrio, debido a que reaccionan con éste. Estas soluciones tampoco deben guardarse en botellas con tapón de vidrio ya que, después de un tiempo, es imposible quitar el tapón quedando “sellada”

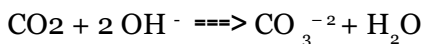


EFFECTO DEL DIÓXIDO DE CARBONO SOBRE LAS SOLUCIONES PATRÓNES DE BASES

Ninguno de los hidróxidos sólidos mencionados puede obtenerse puros, de modo que, una solución valorada no se puede preparar directamente, para ello se recurre al método indirecto o por dilución, disolviendo un peso conocido de álcali en agua y diluyendo a volumen definido. Básicamente estos inconvenientes se deben a dos razones:

- Por ser fuertemente higroscópicas.
- Contener cierta cantidad de carbonato como impureza.

Los hidróxidos de sodio, de potasio y de bario, tanto en solución como en estado sólido, reaccionan fácilmente con el dióxido de carbono atmosférico para producir el carbonato correspondiente:



aire

carbonato

La concentración efectiva de la base estará disminuida por la absorción de dióxido de carbono y tendrá lugar un error sistemático denominado error de carbonato. Estos problemas determinan errores en las titulaciones, por lo que es necesario considerar los métodos para preparar soluciones de álcalis, libre de carbonatos y eliminar el llamado error por carbonato.

PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE HIDRÓXIDO DE SODIO LIBRE DE CARBONATOS

Ninguno de los hidróxidos sólidos mencionados puede obtenerse puros, de modo que, una solución valorada no se puede preparar, directamente, disolviendo, un peso conocido en agua y diluyendo a volumen definido. No pueden obtenerse resultados exactos en las



titulaciones, en presencia de carbonatos, por lo que es necesario considerar los métodos para preparar soluciones de álcalis, libres de carbonato.

Para numerosos usos, puede emplearse el hidróxido de sodio para análisis que contiene 1-2 % de carbonato de sodio y que puede adquirirse en el comercio.

Existen varios métodos para eliminar los carbonatos y entre ellos tenemos:

1. Por lavado con agua destilada de las lentejas de NaOH que elimina los carbonatos en su superficie.
2. Se separa el CO_3^{2-} agregando un ligero exceso de solución de BaCl_2 o de $\text{Ba}(\text{OH})_2$, agitando y dejando que sedimente el precipitado. Ejemplo, para 100 g.de NaOH, se agrega 10 g de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ó 8 g.de $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
3. Si se prepara una solución concentrada de NaOH (pesos iguales de NaOH y agua 50 %), se cubre y se deja reposar un cierto tiempo; entonces el CO_3^{2-} sedimenta, por ser insoluble en este medio; el líquido sobrenadante puede separarse y luego diluirse adecuadamente. La concentración de esta solución es de más o menos 17N a 19N. Su normalidad se determina mediante valoración con un ácido estandarizado.

Para preparar una solución N/10 de NaOH primero se debe determinar la concentración normal del NaOH 1 :1 (50% de reactivo y 50% de agua) para luego a partir de el preparar por dilución la solución N/10 de NaOH para un volumen deseado.



EJEMPLO

Se mide exactamente 2 ml de una solución al 50% de hidróxido de sodio, se diluye y se titula con una solución estandarizada de HCl 1N siendo su gasto de 34 ml. Calcular la concentración normal de la solución inicial.

$$V_1 \times N_1 = V_2 \times N$$

$$2\text{ml} \times N_1 = 1\text{N} \times 34\text{ ml}$$

$$N_1 = 17\text{ N}$$

EJEMPLO

Se desea preparar 500 ml de una solución N/ 10 a partir de la solución concentrada anterior, calcular que volumen de la solución 17 N se necesita para preparar la solución deseada

$$V_1 \times 17\text{ N} = 0.1000\text{ N} \times 500\text{ml}$$

$$V_1 = 2.94\text{ ml}$$

VALORACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE HIDRÓXIDO DE SODIO

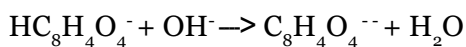
Para estandarizar las soluciones alcalinas se utilizan los siguientes patrones primarios ácidos, sólidos:

1.-BIFTALATO ÁCIDO DE POTASIO ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4 = 204.23\text{ g/mol}$).

El biftalato de potasio (KHP, Potassium Hydrogen Phthalate), es un compuesto ampliamente utilizado en química analítica como patrón primario para la estandarización de soluciones de hidróxido de sodio (NaOH).



Tiene una pureza del 99.95%, peso equivalente alto y no es higroscópico. Es un ácido sólido cristalino débil, útil únicamente para la estandarización de soluciones de bases fuertes; empleando fenoltaleína como indicador. La reacción de neutralización es:



Reactivo patrón base por valorar productos

Es un ácido débil monoprótico, pero esto no es una desventaja ya que, para determinar ácidos débiles, con frecuencia se utilizan soluciones básicas.

Características del Patrón Primario

Las características del biftalato de potasio son:

- Fórmula química, $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (también escrita como $\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$).
- Masa molar, 204,22 g/mol.
- Aspecto, Sólido cristalino blanco, inodoro.
- Alta pureza, Se encuentra disponible con purezas superiores al 99,9 %, lo que lo hace adecuado como patrón primario.
- Estable al aire, No absorbe humedad de forma significativa (no es higroscópico), por lo que su masa permanece constante durante el pesado.
- Fácil de secar, Puede secarse antes de su uso para eliminar trazas de humedad sin descomponerse.
- Soluble en agua, Se disuelve fácilmente, formando soluciones estables.



- Monoprótico, Libera un solo protón (H^+) por molécula, por lo que reacciona con NaOH en una relación estequiométrica de 1:1.
- Peso equivalente elevado, Su elevada masa molar reduce el error relativo durante el pesado.
- Estabilidad química, No se descompone fácilmente durante el almacenamiento en condiciones normales.
- No es volátil, No pierde masa por evaporación, lo que favorece la exactitud en las determinaciones.
- Reacción cuantitativa, Reacciona completa y rápidamente con bases fuertes, permitiendo valoraciones precisas.

EJEMPLO

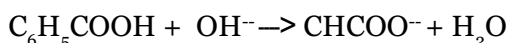
Se preparó en el laboratorio una solución 0.1 N por dilución de una solución al 50% de NaOH y para encontrar la normalidad exacta se pesó 0.2000 g del reactivo patrón biftalato de potasio y en la titulación final se gastó 9.70 ml de la solución de NaOH aparentemente 0.1N. Calcular la normalidad exacta.

$$\frac{0.2000 \text{ g Biftalato}}{9.7 \text{ ml NaOH}} \times \frac{(1 \text{ meq NaOH})}{(0.20423 \text{ g biftalato})} = 0.10096 \text{ meq/ml}$$

$$9.7 \text{ ml NaOH} \quad (0.20423 \text{ g biftalato})$$

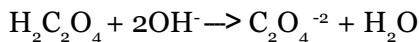
2.-ÁCIDO BENZOICO ($HC_7H_5O_2$ ó C_6H_5COOH = 122.12 gr/mol)

Es muy ligero y difícil de manipular en la pesada, es de alto peso equivalente, es insoluble en agua y soluble en soluciones acuosas -alcohólicas., como el alcohol comercial, es ligeramente ácido, siempre debe hacerse, junto con la valoración, una determinación con el disolvente como blanco Su indicador es la fenoltaleína.



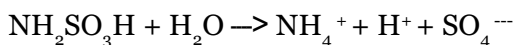
3.-ÁCIDO OXÁLICO ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 126.07 \text{ gr/mol}$)

Su inconveniente es la cierta inseguridad en el contenido de agua, se valora con fenoltaleína.



4.-ÁCIDO SULFÁMICO ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H} = 97.09 \text{ gr}$)

Es soluble en H_2O , pero se hidroliza un poco en disolución. Es un ácido fuerte monoprótico y en la titulación con una base fuerte se puede utilizar como indicador la fenoltaleína o bien el anaranjado de metilo, es de fácil disponibilidad, no es caro y se puede purificar fácilmente por medio de su recristalización, su peso equivalente es de 97.09



INDICADORES ÁCIDO - BASE

La reacción de neutralización no se acompaña de modificaciones visibles, como la variación de color de la solución, por eso; para establecer el punto final se debe agregar a la solución que se titula, un indicador adecuado. Muchas sustancias naturales y sintéticas presentan colores que dependen del pH de las soluciones en que están disueltas.

Un indicador ácido - base, son bases o ácidos orgánicos débiles, cuya forma no disociada tiene un color diferente al de su forma conjugada, es decir, presentan una forma básica que tiene color diferente a su forma ácida

El color de cada uno de estos, cambia en un cierto intervalo estrecho de las magnitudes del pH y este intervalo depende



exclusivamente de las propiedades del indicador pH y no depende en absoluto de la naturaleza del ácido y de la base reaccionantes.

Características de los Indicadores

Los **indicadores ácido-base** son sustancias que cambian de color según el pH de una solución, lo que permite identificar el punto final de una valoración ácido-base. Sus principales características son:

1. Son ácidos o bases débiles, cuya forma protonada y desprotonada presentan colores diferentes.
2. Cambian de color en un intervalo de pH específico, llamado intervalo de viraje, generalmente de aproximadamente 2 unidades de pH.
3. Presentan un cambio de color visible y rápido, facilitando la detección del punto final de la titulación.
4. Se utilizan en pequeñas cantidades, por lo que no alteran significativamente el pH ni el volumen de la solución.
5. Poseen colores bien definidos en sus formas ácida y básica, lo que permite distinguir fácilmente el cambio.
6. Deben ser estables químicamente, conservando sus propiedades durante el almacenamiento y el uso.
7. Su intervalo de viraje debe coincidir con el pH del punto de equivalencia de la reacción para proporcionar resultados precisos.
8. Son solubles en el medio de análisis, generalmente en agua o alcohol, según el indicador.



9. No reaccionan químicamente con los reactivos de la valoración, únicamente responden a los cambios de pH.
10. Permiten determinar el punto final de la titulación con buena **precisión**, siempre que se seleccione el indicador adecuado.

TABLA DE INDICADORES ÁCIDO-BASE

Indicador	Color en medio ácido	Color en medio básico	Intervalo de pH
Naranja de metilo	Rojo	Amarillo	3.1 – 4.4
Rojo de metilo	Rojo	Amarillo	4.4 – 6.2
Azul de bromotimol	Amarillo	Azul	6.0 – 7.6
Fenolftaleína	Incolora	Rosa	8.2 – 10.0

REQUISITOS

Los indicadores deben satisfacer las siguientes exigencias:

- A valores de pH, el color debe diferenciarse claramente
- El color del indicador debe cambiar bruscamente en un pequeño intervalo de valores de pH.
- El color del indicador debe ser lo más intenso posible
- La cantidad del álcali o ácido requerido para hacer cambiar el color del indicador debe ser tan pequeña que no altere los resultados de la titulación.
- El cambio de color debe ser un proceso reversible.

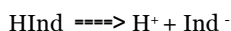
Todas estas exigencias limitan mucho la elección de indicadores. Pese a gran número de sustancias conocidas que poseen propiedades necesarias, el número de indicadores que se emplean ampliamente no supera a veinte, la elección exacta en la titulación tiene gran importancia.



ZONA DE VIRAJE DE LOS INDICADORES

El cambio de color de los indicadores ácido - base, se produce al introducir en la solución H^+ y OH^- , debido a que la introducción de estos iones cambia, el pH de la solución.

Para un indicador ácido, representado para simplificar por HInd. Se tiene:



forma ácida forma básica

color A color B

La expresión de constante de equilibrio para la disociación de un indicador de tipo ácido tiene la forma:

$$K_a = \frac{[H^+][Ind^-]}{[HInd]}$$

Despejando $[H^+]$: en la expresión anterior se tiene:

$$[H^+] = K_a \frac{[HInd]}{[Ind^-]}$$

Como puede verse, la concentración del ion hidrógeno determina la relación del ácido y la base conjugada del indicador y, por tanto, determina el color que desarrolla la solución.

Aplicando logaritmos a la relación anterior se tiene:

$$-\log [H^+] = -\log K_a - \log \frac{[HInd]}{[Ind^-]}$$

Lo que determina la siguiente ecuación:

$$pH = pK - \log \frac{[HInd]}{[Ind^-]} \quad \text{Ecuac. HENDERSON HASSELBACH}$$



A esta ecuación se le denomina Henderson Hasselbach, aquí $pK = -\log K$ es el llamado factor de actividad del indicador. Puesto que el factor de actividad pK es una magnitud constante para el indicador dado, a temperatura constante, de la ecuación se deduce que a cualquier modificación de pH de la solución le debe corresponder un cambio de la magnitud de relación Forma ácida / forma alcalina. Sin embargo, no cualquier cambio de esta relación, ni mucho menos, se percibe como una variación de color.

Esta ecuación es la ecuación fundamental de la teoría de los indicadores y expresa la relación entre el color del indicador y la magnitud de pH de la solución. A cualquier modificación de pH de la solución, le debe corresponder un cambio de la magnitud de la relación entre

$$\frac{[\text{HInd}] \quad [\text{forma ácida}]}{[\text{Ind-}] \quad [\text{forma básica}]}$$

Se ha demostrado que, en un sistema de dos colores, un color puede ser detectado en presencia de otro cuando la relación de la intensidad del primero a la del segundo es alrededor de 1/10. Así, al pasar de la forma ácida de un indicador a la forma alcalina puede apreciarse el cambio de color cuando $[\text{forma alcalina}] / [\text{forma ácida}]$ es de 1/10; en dirección contraria se observa el primer cambio de color cuando la relación es de 10/1.

Basándose en estos datos puede calcularse el rango de pH necesario para pasar de un color a otro. Cuando se ve solamente el color de la forma ionizada:



$$\text{pH} = \text{pK} - \log \frac{1}{10} = \text{pK} + 1$$

$$\text{pH} = \text{pK} - \log \frac{10}{1} = \text{pK} - 1$$

Como un ejemplo, supongamos que la molécula HInd es de color rojo y que el ión Ind⁻ es amarillo, en la solución del indicador están presentes las dos formas y su concentración relativa depende del pH. En soluciones de pH bajo predomina la forma ácida HInd y se debe observar el color rojo. En soluciones de pH alto, debe predominar el color amarillo; en valores de pH intermedio, en donde las dos formas están presentes en concentración similar el color puede ser anaranjado.

Supongamos la titulación de un ácido fuerte y una base fuerte; se adicionan unas cuantas gotas de un indicador HInd cuyo pKa es igual a 5, la cantidad de titulante que utiliza HInd es tan pequeña que se considera despreciable. Cuando la solución es roja, la relación {HInd} / {Ind⁻} es tan grande como 10/1 y amarilla cuando la proporción es de 1/10 o menos. Aplicando la fórmula Henderson - Hasselbach se puede determinar el cambio de pH que se requiere para que ocurra el cambio de color rojo a amarillo.

$$\text{Rojo: } \text{pH}_r = \text{pKa} - \log 10/1 = 5 - 1$$

$$\text{Amarillo } \text{pH}_a = \text{pKa} - \log 1/10 = 5 + 1$$

$$\text{pH} = \text{pH}_r - \text{pH}_a = (5 - 1) - (5 + 1) = -2$$

Esta relación se puede representar también de la siguiente manera:

$$\text{pH} = \text{pKa} + 1$$



Esto señala que la zona de viraje se extiende en general en 1 unidad de pH hacia uno u otro lado de la magnitud de pK del indicador. El rango del indicador es el cambio mínimo de pH que se requiere para que ocurra un cambio de color. A un pH de 5, igual a pKa del indicador, las dos formas coloreadas están en igual concentración, esto es; HInd está neutralizado a la mitad y el rango de pH es aproximadamente de 4 a 6.

Teóricamente el intervalo de viraje de los indicadores es de 2 unidades. Experimentalmente es de 1.6 unidades aproximadamente.

FACTORES INFLUYENTES EN LOS INDICADORES

■TEMPERATURA

Uno de los factores es la elevación de la temperatura, lo que determina cambio de las constantes de los electrolitos y provoca un cambio en la zona de viraje de los indicadores.

INDICADORZONA DE VIRAJE EN UNIDADES DE pH

	a 18°C		a 100°C	
Anaranjado de metilo	3.1	- 4.4	2.5	- 3.7
Rojos de metilo	4.2	- 6.3	4.0	- 6.0
Fenoltaleína	8.0	- 10.0	8.1	- 9.0

■DISOLVENTES ORGÁNICOS

Estas sustancias como disolventes no ionizados, como alcohol, acetona, etc. Estas sustancias como disolventes no ionizados o débilmente ionizados, disminuyen la ionización de los ácidos y bases, en consecuencia, influyen en las zonas de viraje de los indicadores.

■CANTIDAD DE INDICADOR

Se recomienda no utilizar gran cantidad de indicador en la titulación, debe utilizarse una cantidad pequeña de indicador. Casi



siempre es suficiente agregar 1 ó 2 gotas por 25 ml de solución que se titula. La cantidad de reactivo necesaria para reaccionar con el indicador debe ser despreciable ante el volumen total de reactivo necesario para alcanzar el punto final.

El primer cambio de color detectable del indicador debe ser tomado como punto final.

■ÍNDICE DE TITULACIÓN

Es el valor de pH que corresponde cuando termina la titulación con el indicador. Las magnitudes de índice para algunos indicadores son :

<u>Indicador</u>	<u>Índice</u>
Anaranjado de metilo	4.00
Rojo de metilo	5.50
Tornasol	7.00
Fenoltaleína	9.00

■ERROR DE TITULACIÓN

El indicador utilizado debe tener un intervalo de viraje que coincida o comprenda al punto de pH estequiométrico de la valoración. Si el indicador se aleja demasiado de esta condición, el punto final observado no coincidirá con el punto estequiométrico y se obtendrá un error importante llamado error de titulación.

SELECCIÓN DE INDICADORES

Para utilizar indicadores en los principales tipos de titulaciones se tiene algunas reglas generales:

1. Para titulaciones de ácidos fuertes con bases fuertes, el punto



de equivalencia está en $\text{pH} = 7$, el cambio de pH en el punto de equivalencia es muy amplio, lo que permite emplear como reactivos indicadores al anaranjado de metilo, azul de bromo timol, fenoltaleína y rojo de metilo.

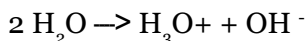
2. Para titulaciones de ácido débil con una base fuerte, el punto de equivalencia está en $\text{pH} > 7$ y el cambio en el pH es relativamente pequeño. La fenoltaleína cambia de color cerca del punto de equivalencia y es un indicador adecuado.

3. En el caso de un ácido muy débil ($\text{pK}_a = 9$) cerca del punto de equivalencia no ocurre un cambio grande de pH , por lo que se requeriría un gran volumen de base para cambiar el color de un indicador y el punto de equivalencia no se podría detectar con la precisión adecuada.

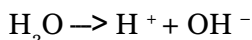
4. Para bases débiles, en donde el $\text{pH} < 7$, se utiliza el rojo de metilo o el anaranjado de metilo.

EQUILIBRIO DEL AGUA

Kolrausch y Heidweiler encontraron que el agua más pura que se pueda obtener posee una conductividad eléctrica pequeña, pero definida, por eso, el agua se debe encontrar muy esesamente ionizada. El agua, por lo tanto, es un electrólito extremadamente débil, que se disocia muy débilmente. La disociación del agua se representa con la mayor exactitud por la ecuación química:



Por simplificación al escribir ecuaciones se suele escribir H^+ en lugar de H_3O^+ . La ionización del agua se representa de forma simplificada por:



Como consecuencia de su escasa ionización, el agua presenta una conductancia pequeña, aunque medible; también presenta ciertas propiedades características de sus iones, pero solo en limitada extensión, a causa de su baja concentración iónica.

Aplicando la Ley de acción de masa a esta ecuación, se obtiene, para una temperatura determinada la constante de ionización del agua que se representa de la siguiente manera:

$$K_{\text{ion}} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

$$K_{\text{ion}} \cdot [H_2O] = K_{H_2O} = [H^+][OH^-] = 1.00 \times 10^{-14} \text{ (mol/litro)}^2$$

K_{H_2O} = producto iónico del agua

Esta relación indica que, en agua pura, a 25 °C, las concentraciones de ion hidrógeno y de ion oxidrilo son iguales; por eso:

$$[H^+] = [OH^-] = K_{H_2O} = 1.0 \times 10^{-7}$$

iones gramos por litro unos 25 ° C.

En soluciones acuosas la concentración de ion hidrógeno es inversamente proporcional a la de ion hidroxilo; si la concentración de uno de los iones aumenta, la del otro ion disminuye, manteniéndose K_{H_2O} en el valor de 1.0×10^{-14} .

Una en que las concentraciones de ion hidrógeno y de ion oxidrilo son iguales se llama una solución neutra. Una solución ácida es aquella en que la concentración de ion hidrógeno es mayor que la del hidroxilo, y una disolución alcalina es la que tiene una concentración de ion hidroxilo mayor que la de ion hidrógeno. Dada una concentración de ion hidrógeno (o hidroxilo) se calcula fácilmente la de hidroxilo (o de hidrógeno) mediante K_{H_2O} .



En todos los casos, la reacción de la solución se puede expresar cuantitativamente por el valor de la concentración del ion hidrógeno (o ion hidroxonio), o menos, frecuentemente, por la concentración de ion oxidrilo, puesto que existen las siguientes relaciones simples entre

$$[H^+] \text{ y } [OH^-]:$$

$$\frac{[H^+]}{[OH^-]} = \frac{K_w}{[H^+]} \quad \frac{[OH^-]}{[H^+]} = \frac{K_w}{[H^+]}$$

ESCALA DE pH

En 1909, Sorensen introdujo el término pH definido en relación a la concentración de ión hidrógeno y se define como el logaritmo decimal de la inversa de la concentración del ion hidrógeno:

$$pH = \log 1 = -\log [H^+]$$

$$[H^+]$$

Donde:

p= significa concentración

H = ion hidrógeno

El pH es, de ese modo, el logaritmo de la recíproca de la concentración de los iones hidrógeno. O sea igual al logaritmo con signo cambiado de la concentración del ion hidrógeno.

Esta forma de expresar la concentración tiene la ventaja de que los estados de acidez y alcalinidad entre los que corresponden a las soluciones molares con respecto a los iones hidrógeno u oxidrilo se pueden expresar por una serie de números positivos entre 0 y 14 . Así una solución neutra con $[H^+] = 10^{-7}$ tiene un pH de 7; una solución con una concentración molar de iones hidrógeno es ácida cuando el



pH es menor que 7 y una solución es alcalina cuando el pH es mayor que 7. Cuanto mayor es la concentración del ion hidrógeno, tanto menor será el pH, también se puede definir una solución neutra como aquella en que las concentraciones del ion hidrógeno e hidroxilo son iguales, en una solución ácida la concentración del ion hidrógeno es mayor que la concentración del ion hidroxilo, mientras que en una solución alcalina o básica, la concentración del ion hidroxilo es mayor que la concentración del ion hidrógeno.

Del producto iónico del agua se tiene:

$$K_{H_2O} = [H^+][OH^-] = 1.00 \times 10^{-14}$$

Tomando el logaritmo cambiado de signo en los dos miembros de la expresión de la constante del producto iónico del agua se obtiene una relación muy útil:

$$-\log K_{H_2O} = -\log [H^+][OH^-] = -\log [H^+] - \log [OH^-]$$

de la cual se sigue:

$$\log K_{H_2O} = pH + pOH = 14$$

$$pH + pOH = 14$$

La concentración del ion hidroxilo se puede expresar del siguiente modo:

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

Para calcular el pH se utiliza la relación de $pH + pOH = 14$

Las afirmaciones siguientes resumen las relaciones planteadas:

■ En el agua y en soluciones acuosas neutras a 25 °C, $[H^+] = [OH^-] = 1.0 \times 10^{-7}$ y $pH = pOH = 7.0$



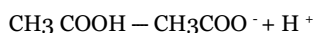
- En una solución ácida la concentración de ion hidrógeno es mayor que la de ion hidroxilo, el pH es menor que 7.00 y el pOH es mayor que 7.00
- En una solución alcalina la concentración de ion hidroxilo es mayor que la de ion hidrógeno, el pOH es menor que 7.00 y el pH mayor de 7.00

Ejemplo

- (a) Encontrar el pH de una solución en la cual la concentración del ion hidrógeno es $4 \times 10^{-5} \text{ M}$

$$\text{pH} = \log 1 = -\log [\text{H}^+] = -\log (4 \times 10^{-5}) = 4.398$$

- a) Calcular el pH de una solución 0.01 M de ácido acético si su constante de disociación es $1.8 \times 10^{-5} \text{ M}$



$$K_i = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Pero: $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}^+]$

$$[\text{H}^+]^2 = K_i \times [\text{CH}_3\text{COOH}]$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{(1.85 \times 10^{-5})(0.01)} = 4.3011 \times 10^{-4}$$

Empleando la fórmula general se tiene:

$$\text{pH} = -\log (4.3011) = 3.3664$$



Ejemplo

Calcular el pH de una solución 0.01 M de ácido acético que presenta un 12.5 % del grado de disociación

La concentración del ion hidrógeno es: $0.125 \times 0.01 = 1.25 \times 10^{-3} \text{ M}$

$$\text{pH} = -\log (1.25 \times 10^{-3}) = 2.903$$

CURVAS DE TITULACIÓN

En la reacción de neutralización de un ácido con un titulante básico a medida que la titulación se desarrolla va disminuyendo la concentración (aumentando el pH) , cerca del punto estequiométrico la variación de pH se hace más rápido y precisamente esta variación sirve de base para la detección del punto final de la reacción.

Esta variación de pH durante la titulación se representa mediante curvas en que el pH va representado en función del volumen añadido del valorante (pH versus mililitros del titulante). Esta curva puede ser obtenida mediante métodos analíticos de cálculos o métodos instrumentales.

Características de la curva de titulación

1. Representación gráfica, señala la variación del pH de la solución en función del volumen de solución valorante agregado durante la titulación.
2. pH inicial, depende de la naturaleza y concentración de la solución problema (ácido o base), antes de agregar el titulante.
3. Cambio gradual del pH, al inicio de la titulación, el pH cambia lentamente conforme se añade el titulante.



4. Zona de cambio brusco, cerca del punto de equivalencia ocurre un cambio muy rápido del pH con la adición de pequeñas cantidades de titulante. Esta es la parte más pronunciada de la curva.
5. Punto de equivalencia, es el punto en el que la cantidad de ácido y base han reaccionado estequiométricamente. Su pH depende del tipo de titulación:
 - Ácido fuerte – Base fuerte: $\text{pH} \approx 7$.
 - Ácido débil – Base fuerte: $\text{pH} > 7$.
 - Ácido fuerte – Base débil: $\text{pH} < 7$.
1. Punto final, es el punto observado experimentalmente mediante un indicador ácido-base o un pH-metro. Debe coincidir lo más posible con el punto de equivalencia.
2. Meseta final, después del punto de equivalencia, el pH vuelve a cambiar lentamente y queda determinado por el exceso del titulante añadido.
3. Forma de la curva: depende de la fuerza del ácido y de la base (fuertes o débiles), de sus concentraciones y de la temperatura.
4. Selección del indicador: La curva permite elegir el indicador ácido-base adecuado, cuyo intervalo de viraje debe coincidir con la zona de cambio brusco de pH alrededor del punto de equivalencia.

Estas características permiten identificar con precisión el punto de equivalencia y realizar determinaciones cuantitativas confiables en las valoraciones ácido-base.



TITULACIÓN DE UN ÁCIDO FUERTE CON UNA BASE FUERTE

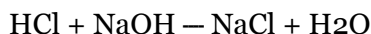
Para desarrollar una curva de titulación de un ácido fuerte con una base fuerte se necesita tres tipos de cálculos, donde cada uno corresponde a una etapa distinta de la titulación:

- Antes del punto de equivalencia
- En el punto de equivalencia
- Después del punto de equivalencia

Previo al punto de equivalencia, la concentración del analito se calcula a partir de la concentración inicial del ácido y de los datos volumétricos. En el punto de equivalencia, los iones hidrógeno e hidróxido están presentes en concentraciones iguales, y la concentración del ión hidrógeno se obtiene directamente de la constante del producto iónico del agua. Después del punto de equivalencia, se calcula la concentración del exceso de base, cuya concentración es igual a la del ión hidróxido.

Desarrolle una curva de titulación para la valoración de 50 ml de HCl 0.1000 M con solución de NaOH 0.1000 M.

La reacción de titulación es la siguiente:



Analito titulante productos

1.- Cálculo del pH al inicio de la valoración (volumen cero del titulante)

Antes de añadir la base el pH de la solución corresponde a la solución del ácido, por lo tanto, es 0.1000 M. (se acostumbra escribir los valores de pH solamente con dos decimales)



$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 0.1000 = 1.00$$

2.- Cálculo de pH antes del punto de equivalencia

▪Después de añadir 10.0 ml de NaOH 0.1000 M

Cuando se añade 10.0 ml, se habrá neutralizado una cantidad una cantidad equivalente de HCl, quedando sin reaccionar 40.0 ml de la solución original. Por tanto, la concentración de HCl es:

$$\text{solución ml}_A \quad \times \quad M_A \quad = \quad n_o \text{ mmol HCl} \quad n_o \text{ mmol}_B$$

$$\text{HCl} \quad 50.0 \text{ ml} \quad \times \quad 0.1000 \text{ mmol/ml} = \quad 5.0 \text{ mmol}$$

$$\text{NaOH} \quad 10.0 \text{ ml} \quad \times \quad 0.1000 \text{ mmol/ml} = \quad 1 \text{ mmol}$$

Volumen total 60.0 ml M 4.0 mmol (exceso)

$$M = \frac{4.0 \text{ mmol}}{60.0 \text{ ml}} = 0.0667$$

60.0 ml

$$\text{pH} = -\log 0.0667 = 1.18$$

$$\text{pH} = 1.18$$

▪Cuando se añade 20.0 ml de NaOH

$$\text{ml}_A \quad \times \quad M_A \quad = \quad n_o \text{ mmol HCl} \quad n_o \text{ mmol}_B$$

$$50.0 \text{ ml} \quad \times \quad 0.1000 \text{ mmol/ml} = \quad 5.0 \text{ mmol}$$

$$20.0 \text{ ml} \quad \times \quad 0.1000 \text{ mmol/ml} = \quad 2 \text{ mmol}$$

$$70.0 \text{ ml} \quad M \quad 3.0 \text{ mmol (exceso)}$$



$$M = \frac{3.0 \text{ mmol}}{70.0 \text{ ml}} = 0.043 \text{ mmol/ml}$$

$$\text{pH} = -\log 0.043 = 1.37$$

$$\text{pH} = 1.37$$

Del mismo modo se obtienen puntos adicionales para definir la curva en la región previa al punto de equivalencia.

3.- Cálculo de pH en el punto de equivalencia (50.0 ml de NaOH añadido)

En este punto no hay predominio ni de H^+ ni de OH^- , por lo que las concentraciones de los iones hidrógenos y hidróxido deben ser iguales. El pH de la solución corresponde al del agua. Al sustituir esta igualdad en la constante del producto iónico del agua se obtiene:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = K_{\text{H}_2\text{O}} = 1.0 \times 10^{-14} = 1.0 \times 10^{-7}$$

$$\text{pH} = -\log 1.0 \times 10^{-7} = 7.00$$

$$\text{pH} = 7.00$$

4.- Cálculo de pH después del punto de equivalencia (exceso de OH^-)

Después de pasado el punto de equivalencia, hay iones OH^- en exceso y el pH se calcula a partir del pOH y del producto iónico del agua.

■ Cuando se ha añadido 50.1 ml de NaOH

$$\text{ml}_A \times M_A = n_0 \text{ mmol HCl} \quad n_0 \text{ mmol}_B$$

$$50.0 \text{ ml} \times 0.1000 \text{ mmol/ml} = 5.0 \text{ mmol}$$



$$50.1 \text{ ml} \quad \times \quad 0.1000 \text{ mmol/ml} = \quad 5.01 \text{ mmol}$$

$$100.1 \text{ ml} \quad \quad \quad \text{M} \quad \quad \quad 0.01 \text{ mmol (exceso)}$$

$$M = \frac{0.01 \text{ mmol}}{1.0} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$10 \text{ } 0.1 \text{ ml}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 1 \times 10^{-4} = 4.00$$

$$\text{pH} = 14.00 - 4.00 = 10.00$$

▪ Cuando se ha añadido 51.0 ml de NaOH

$$\text{ml}_A \quad \times \quad M_A \quad = \quad n_o \text{ mmol HCl} \quad \quad n_o \text{ mmol}_B$$

$$50.0 \text{ ml} \quad \times \quad 0.1000 \text{ mmol/ml} = 5.0 \text{ mmol}$$

$$51.0 \text{ ml} \quad \times \quad 0.1000 \text{ mmol/ml} = \quad 5.1 \text{ mmol}$$

$$101.0 \text{ ml} \quad \quad \quad \text{M} \quad 0.1 \text{ mmol (exceso)}$$

$$M = \frac{0.1 \text{ mmol}}{1.0} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$10 \text{ } 1.0 \text{ ml}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] = -\log 1 \times 10^{-3} = 3.00$$

$$\text{pH} = 14.00 - 3.00 = 11.00$$

Del mismo modo se calculan los demás datos para definir la curva más allá del punto de equivalencia.



Tabulación de datos

Volumen NaOH	pH
0.00	1.00
10.00	1.18
20.00	1.37
30.00	1.60
40.00	1.96
45.00	2.27
49.00	3.00
49.90	4.00
49.99	5.00
50.00	7.00
50.10	10.00
51.00	11.00
55.00	11.68
60.00	11.96

INTERPRETACIÓN DE LA CURVA

1.- Los valores de pH antes del punto de equivalencia, prácticamente presentan datos o valores constantes, es llamada también zona de reacción, porque en ella se desarrolla la reacción de titulación.

2.- En el punto de equivalencia, los valores de pH cambian repentinamente (entre 4 y 10). Este cambio tan rápido hace posible la determinación del punto final de la valoración, mediante un indicador que modifique su color con este cambio de pH. Es la zona donde el número de milimoles del titulante tiene correspondencia con el número de milimoles de la solución que se titula; producto de la reacción se tiene la formación de agua y una sal.

3.- En la zona después del punto de equivalencia, los valores de pH vuelven a ser casi constantes, los valores de pH corresponden al exceso del titulante, por lo tanto, presenta valores de pH que corresponde al exceso de la solución del titulante.



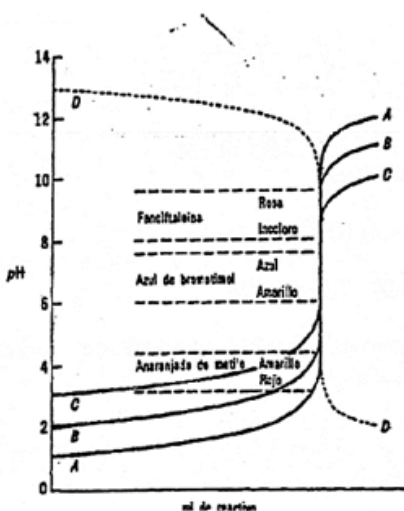
4.- El cambio brusco de los valores de pH, hace posible la determinación del punto final de la valoración utilizando métodos gráficos y analíticos

5.- La curva de titulación permite determinar:

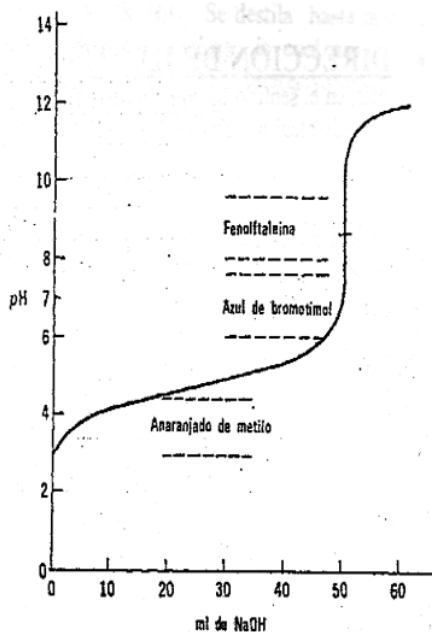
- ☐ PH de neutralización en el punto de equivalencia
- ☐ Volumen teórico del titulante
- ☐ Selección del indicador adecuado
- ☐ Posibilidad de una valoración

CURVA DE VALORACIÓN

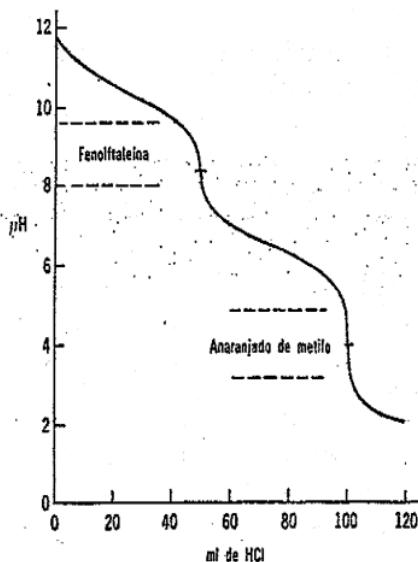
Curvas de valoración. Ácido clorhídrico valorado con hidróxido sódico
equivalente: A, 0.1 N; B, 0.01 N; C, 0.001 N; D, hidróxido sódico 0.1 N valorado con ácido clorhídrico 0.1 N.



Curva de valoración. 50,0 ml de ácido acético 0,100 N valorados con hidróxido sódico 0,100 N.



Curva de valoración. 50.0 ml de disolución de carbonato sódico 0.100 M valorados con ácido clorhídrico 0,100 M (N).



SELECCIÓN DE UN INDICADOR

Se consideran los siguientes factores:

▪pH EN EL PUNTO DE EQUIVALENCIA

En la curva anterior se observa que la zona en el punto de equivalencia inicia a pH 4 y culmina a pH 10. Se busca un indicador que tenga un intervalo de viraje que coincida o comprenda al pH del punto estequiométrico de la valoración. Si el indicador elegido se aparta de esta condición, el punto final observado, no coincidirá con el punto estequiométrico y se obtendrá un error importante

▪RANGO DE pH DEL INDICADOR

Se busca dentro de la tabla de indicadores que presenten un intervalo de viraje cercano al pH en el punto de equivalencia. Ejemplo: en el caso anterior se elegirá un indicador como el azul de bromotimol (pH de 6 a 7.6), rojo de fenol (pH de 6.4 a 8). En la práctica se suele emplear anaranjado de metilo (pH de 3.1 a 4.4) o rojo de metilo (pH de 4.2 a 6.2)

▪DIRECCIÓN DE LA TITULACIÓN

Es decir, en el sentido de que el acercamiento al punto de equivalencia sea a partir del lado ácido o lado alcalino. En este caso, el sentido de la valoración va de medio ácido a medio alcalino.

▪POSIBILIDAD DE UNA VALORACIÓN

Para que una reacción química sea adecuada para utilizarla en una titulación, la reacción debe ser completa en el punto de equivalencia. El grado en que se completa determina el tamaño y la agudeza de la porción vertical de la curva. Mientras mayor se la constante de equilibrio la reacción será más completa, el cambio de pH cerca del punto de equivalencia será mayor y será más fácil localizar el punto equivalencia.



DETERMINACIÓN DE PROTEÍNAS

[as proteínas son compuestos orgánicos que contienen carbono, hidrógeno, oxígeno, y nitrógeno y que cumplen un papel importante en el organismo humano. En un análisis de proteínas se emplea un método indirecto denominado de Kjeldahl, en la que primero se cuantifica el contenido de nitrógeno y luego mediante la aplicación de factores que lo relacionan con las proteínas, se establece la cantidad de estas en la sustancia analizada.

El análisis de proteínas presenta las siguientes etapas:

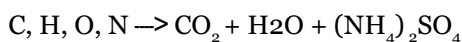
PRE REDUCCIÓN

El método Kjeldahl sirve para determinar nitrógeno de los grupos amidos y aminos se convierte cuantitativamente en ión amonio. Para poder determinar nitrato inorgánico, y compuestos nitrogenados de los grupos nitro, azo; es necesario efectuar una reducción previa con ácido salicílico y tiosulfato de sodio a la solución de ácido sulfúrico concentrado que contiene la muestra.

DIGESTIÓN

La muestra se descompone mediante digestión con ácido sulfúrico concentrado y caliente. La materia orgánica se oxida a CO_2 y H_2O ; el nitrógeno se convierte en amoníaco, que en medio ácido se transforma en NH_4^+ , quedando fijado como sulfato de amonio.

calor



Para conseguir una descomposición más rápida de la muestra se agregan reactivos catalizadores, como compuestos mercurícos,

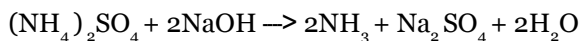


cúprico o de selenio. En otros casos se emplean catalizadores oxidantes como el ácido perclórico o agua oxigenada; esto provoca una oxidación más rápida del carbono.

El objetivo de esta etapa es lograr destruir la materia orgánica y transformarla en sustancia inorgánica.

DESTILACIÓN

Cuando se ha completado la digestión, se enfría la solución y se añade con cuidado una solución concentrada de NaOH, la cual forma una capa separada por encima del H_2SO_4 . Si se conecta el matríz a un equipo de destilación y se agita hasta que ambas capas se mezclen. El NaOH neutraliza con H_2SO_4 y hace que se desprenda amoníaco de la sal de amonio.



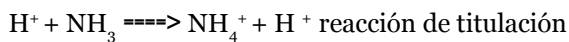
Sal de amonio base al 50% amoníaco

Se calienta el matraz para que destile el $\text{NH}_{3(g)}$ y algo de H_2O . Se destila hasta que haya pasado una tercera parte de su volumen inicial, (30 ó 40 minutos); lo cual asegura una volatilización completa de amoníaco. En el destilado se recoge una solución valorada HCl estándar, para neutralizar el amoníaco y evitar pérdidas por volatilización.

TITULACIÓN

Se añade una cantidad exactamente medida de HCl al recipiente en el cual se va a recibir el destilado, antes de iniciar la destilación. Es necesario añadir un exceso de HCl, más del necesario para neutralizar el amoníaco. Su reacción es:





ácido en exceso

exceso de ácido

El exceso de ácido se retitula con base valorada.

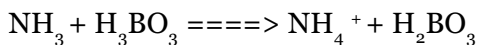


Exceso

titulante

Posteriormente se titula el HCl con una solución estándar de NaOH. La cantidad de amoníaco se calcula basándose en la diferencia de milimoles de HCl en el recipiente en el que se recibe el destilado y el NaOH que se emplea para titular el exceso de HCl. La modificación de este método que emplea H_3BO_3 utiliza solo una solución estándar y es más directa. Se destila el amoníaco y se recoge en una solución saturada de H_3BO_3 .

La reacción es:



borato de amonio

Se titula el borato formado con HCl estándar, sin que el exceso de ácido interfiera

Ejemplo

Una muestra de 2 g de carne se pone en digestión con ácido sulfúrico convirtiendo el nitrógeno en sal de amonio, la que se destila como NH_3 que recoge con 50 ml de H_2SO_4 0.1000 M, el ácido en exceso consume 30 ml de NaOH 0.1000 M. Calcular el % de proteínas en la carne si el factor a utilizar es de 6.25.



Nro de mmol de ácido reaccionante

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = 50 \text{ ml} \times 0.1000 \text{ mmol/ml} = 5 \text{ mmol}$$

$$\text{NaOH} = 20 \text{ ml} \times 0.1000 \text{ mmol/ml} = 2 \text{ mmol}$$

$$\text{Número de mmol reaccionantes} = 3 \text{ mmol}$$

Cálculo del % de Nitrógeno

$$= \frac{3 \text{ mmol}_{\text{H}_2\text{SO}_4} (0.014 \text{ g N} / 1 \text{ mmol}_{\text{H}_2\text{SO}_4}) \times 100\%}{2 \text{ g de muestra}}$$

$$= 2.10 \% \text{ N}$$

% de proteínas

$$\% \text{ P} = \% \text{ N} \times 6.25 = 13.13 \%$$

Ejemplo

Si la muestra de 40 g de NaOH está contaminada con 2 % de Na_2CO_3 y 6% de agua y si se disuelve hasta tener un litro ¿Cuál es la normalidad de la solución resultante?

Análisis químico

NaOH 92 %

Na_2CO_3 2

H_2O 6

Total.....100 %

Cálculo del número de eq del NaOH

$$40 \text{ g}_{\text{NaOH}} \times \frac{92 \text{ g}_{\text{NaOH}}}{100 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ eq}_{\text{NaOH}}}{40 \text{ g}_{\text{NaOH}}} = 0.92 \text{ eq}$$



Cálculo del número de eq Na_2CO_3

$$40\text{g}_{\text{NaOH}} \times \frac{2\text{g}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{100\text{g}} \times \frac{1\text{eq}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{53\text{g}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} = 0.015\text{eq}$$

Cálculo de la normalidad

$$N = \frac{n^\circ \text{NaOH} + n^\circ \text{Na}_2\text{CO}_3}{V} = \frac{(0.92 + 0.015) \text{eq}}{1 \text{ L}} = 0.935 \text{ eq/L}$$

Aplicaciones de la volumetría de neutralización

1. Análisis de alimentos y bebidas

- Determinación de la acidez en vinos, pisco, cerveza, jugos, leche y bebidas gaseosas.
- Control de calidad de productos alimenticios.
- Determinación del contenido de ácido acético en el vinagre

○

2. Industria farmacéutica

- Cuantificación de principios activos ácidos o básicos en medicamentos.
- Control de calidad de materias primas y productos terminados.
- Verificación de la pureza de compuestos farmacéuticos.

3. Análisis ambiental

- Determinación de la acidez y alcalinidad de aguas naturales, potables y residuales.
- Monitoreo de la calidad del agua.
- Evaluación de la capacidad amortiguadora (buffer) de cuerpos de agua.



4. Industria química

- Estandarización de soluciones de ácidos y bases.
- Control de procesos de fabricación donde intervienen reacciones ácido-base.
- Determinación de la concentración de reactivos químicos.

5. Agricultura

- Determinación de la acidez de suelos mediante extractos de suelo.
- Evaluación de fertilizantes y enmiendas agrícolas.
- Control del pH en soluciones nutritivas para cultivos.

6. Industria cosmética

- Determinación de la acidez o alcalinidad en cremas, lociones, jabones y champús.
- Control de calidad para garantizar la estabilidad y seguridad de los productos.

7. Laboratorios clínicos y de investigación

- Preparación y estandarización de reactivos.
- Determinación de sustancias ácidas y básicas en investigaciones químicas y bioquímicas.

8. Industria petrolera y de lubricantes

- Determinación del número de acidez (TAN) y del número de basicidad (TBN) en aceites lubricantes.
- Evaluación del deterioro de aceites y combustibles







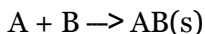
CAPÍTULO VIII

VOLUMETRÍA DE PRECIPITACIÓN

GENERALIDADES

La **volumetría de precipitación** es un método de análisis volumétrico que se basa en la formación de un precipitado poco soluble entre el analito y la solución valorante. Los métodos de precipitación se basan en reacciones que van acompañados de la formación de algunos compuestos difícilmente solubles. Las reacciones en donde ocurren reacciones de precipitación no son tan numerosas en los análisis volumétricos como aquellas en donde se presentan reacciones redox o ácido base.

Se puede representar mediante una reacción general de la siguiente manera:



analito titulante producto insoluble

Para que una reacción química sea empleada en este método deben cumplir 3 requisitos indispensables:

- La velocidad de reacción entre el precipitante y la sustancia que ha de precipitar ha de ser rápida.
- La reacción ha de ser cuantitativa y ha de transcurrir conforme a una relación estequiométrica definida.
- El precipitado debe ser prácticamente insoluble.
- Los resultados de la titulación se deben variar debido a fenómenos de absorción (Coprecipitación).



e) Debe permitir una posibilidad de establecer el punto de equivalencia en la titulación.

Estas exigencias limitan la aplicación de las reacciones en el análisis volumétrico. Una de las razones del uso limitado de estas reacciones es que faltan indicadores adecuados. Existen algunas técnicas volumétricas como la que utilizan como reactivo valorante al nitrato de plata, formando sales insolubles de plata, otra técnica es aquella que se emplea para determinar los halógenos formando sales de mercurio difícilmente solubles, el titulante es el nitrato de mercurio(I), y el método se denomina mercurimetría.

Características de la Volumetría por Precipitación

- 1. Se fundamenta en reacciones de precipitación**, donde se forma un compuesto insoluble llamado precipitado de composición química conocida.
- 2. Presenta una estequiometría definida**, en relación mol a mol, o de equivalente a equivalente lo que permite calcular con precisión la concentración del analito a partir del volumen del titulante consumido.
- 3. Requiere que la reacción sea rápida y completa**, para asegurar un punto final preciso y terminar el análisis en el menor tiempo posible.
- 4. El precipitado debe ser poco soluble**, con un producto de solubilidad (Kps) muy bajo, para minimizar errores y pérdidas por disolución.
- 5. El punto final puede detectarse mediante indicadores específicos** (como cromato de potasio o indicadores de adsorción) o por métodos instrumentales.



6. **Es un método de alta exactitud y precisión**, siempre que se controlen las condiciones experimentales se tiene resultados con buena precisión.
7. **Es especialmente útil para la determinación de haluros y otros iones**, que forman sales insolubles, como cloruros, bromuros, yoduros y tiocianatos.
8. **La solución valorante más utilizada es el nitrato de plata (AgNO_3)**, debido a que forma precipitados insolubles con numerosos aniones especialmente haluros.
9. **La reacción depende del pH y de la fuerza iónica del medio**, por lo que estas condiciones deben controlarse durante la valoración, para obtener una precipitación cuantitativa.
10. **Se emplea ampliamente en laboratorios de análisis químico**, especialmente en el análisis de aguas, alimentos, productos farmacéuticos y control de calidad industrial.

Estas características hacen de la volumetría de precipitación una técnica confiable y ampliamente utilizada para la determinación cuantitativa de sustancias que forman precipitados poco solubles.

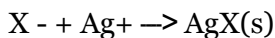
Principio del formulario

Final del formulario

ARGENTOMETRÍA

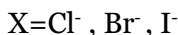
La argentometría es un método de análisis por precipitación que se basa en las reacciones de precipitación de sales de plata muy poco solubles. Se emplean para realizar determinaciones de haluros. Su reacción general se puede representar por:





analito titulante sal insoluble

Donde:

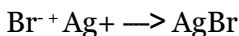


PROCEDIMIENTO PARA ESTABLECER EL PUNTO DE EQUIVALENCIA

Existen los siguientes métodos:

1.- Método de igual enturbiamiento

Se añade el titulante a la solución problema por analizar hasta que no se forme más precipitado. Se compara luego esta titulación con una muestra patrón que tiene igual intensidad de enturbiamiento. Ejemplo:



Es evidente que el precipitado AgBr se forma sólo hasta el momento en que en la solución haya todavía Br^- en exceso.

2.- Método con empleo de indicadores

En los métodos de titulación con $AgNO_3$, se usan con mayor frecuencia los siguientes métodos:

a) Solución de cromato de potasio (K_2CrO_4)

Se basa en la capacidad del CrO_4^{2-} de dar con Ag^+ un precipitado pardo rojizo de Ag_2CrO_4 , que en ciertas condiciones comienza a depositarse sólo después de que los iones Cl^- , que se determinan, sean prácticamente precipitados por completo como AgCl.



Toma el nombre de método de Mohr. Se aplica este método para determinar la plata, los cloruros y bromuros.

b) Solución de sulfato férrico-Amónico

El empleo de Fe^{+3} como indicador se basa sobre su capacidad de dar con SCN^- iones complejos solubles en agua de un intenso color rojo; $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{+2}$, $[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+$, etc. hasta $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{-3}$.

Al mismo tiempo, el Ag^+ forma con SCN^- la sal AgSCN difícilmente soluble. Esto permite titular soluciones de sales de plata con una solución patrón de NH_4^+ , SCN^- (o KSCN) en presencia de un indicador, una solución de sal de hierro (III), por ejemplo, de alumbre amónico $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. El método se llama método de Volhard.

c) Indicadores de Absorción

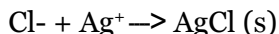
Son aquellas sustancias que comunican un color característico a la superficie de un precipitado formado en la reacción de titulación, de tal manera que en el punto de equivalencia de una valoración, la aparición de la coloración del precipitado indica el punto final. Un ejemplo, es el colorante orgánico llamado fluoresceína, diclorofluoresceína o la eosina; por ejemplo con la eosina adquiere un color rojo-violaceo más o menos intenso.

MÉTODO DE MOHR

El método de Mohr se caracteriza porque emplea como reactivo indicador al ión cromato. La primera aparición del precipitado rojizo de cromato de plata se toma como punto final de la titulación. Este método se utiliza frecuentemente para la determinación de cloruros en forma de cloruro de plata ya que el reactivo valorante es el nitrato de plata estandarizado.



Este método consiste en titular cloruros con nitrato de plata en presencia de ión cromato. La reacción de titulación es la siguiente:

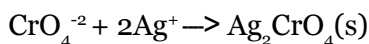


analito titulante (blanco)

El cloruro de plata (1×10^{-5} mol/litro) es menos soluble que el cromato de plata (8.4×10^{-5} mol/litro). Cuando los iones plata se adicionan a una solución de cloruros y una poca concentración de iones cromato, el cloruro de plata se precipitará primero. cada precipitado comienza a formarse solo después que su producto de solubilidad sea superado. La magnitud de producto de solubilidad del cloruro de plata es ($K_{ps}=1.82 \times 10^{-10}$) y para alcanzarla hace falta que la concentración de Ag^+ en la solución sea igual a:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{ps} \text{ AgCl}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1.82 \times 10^{-10}}{10^{-2}} = 1.82 \times 10^{-8} \text{ M}$$

La reacción en el punto final está dada cuando se forma el precipitado rojizo de cromato de plata:



indicador titulante (rojo)

amarillo

La concentración de iones plata necesaria para comenzar la precipitación del cromato de plata se calcula de la misma manera que el caso

anterior ($K_{ps} \text{ del } \text{Ag}_2\text{CrO}_4 = 1.1 \times 10^{-12}$)

$$[\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = K_{ps} = 1.1 \times 10^{-12}$$



de aquí que:

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{ps}}{[\text{CrO}_4^{2-}]} = \frac{1.1 \times 10^{-12}}{1.05 \times 10^{-2}} \times 10^{-5}$$

En estas relaciones se supone que la solución de cloruro de sodio es 0.01 M y que la cromato es 10^{-2} M. De esta manera que, el producto de solubilidad del cloruro de plata se obtiene antes que el cromato de plata. Entonces se tiene que el cromato de plata no se formará hasta que la concentración de ión plata aumente lo suficiente para que exceda la K_{ps} del cromato de plata.

La disminución de la concentración de ión cromato provoca que se necesite adicional un gran exceso de iones plata para que ocurra la precipitación del cromato de plata y esto conduce a grandes errores. Normalmente se utiliza una concentración de cromato de 0.005 a 0.01 M., el error que se puede tener se puede corregir determinando un blanco.

En la práctica el punto final se produce ligeramente después del punto de equivalencia. Esto se debe a que se necesita un exceso de Ag^+ para que precipite una cantidad suficiente de Ag_2CrO_4 y se observe el precipitado rojo en el color amarillo de la solución y con el voluminoso precipitado blanco de AgCl . El error puede corregirse haciendo un blanco de indicador y restándolo de la titulación.

La titulación de Mohr es aplicable solo para soluciones cuyo pH es neutro o débilmente alcalino (pH 6 a 10). La titulación de Mohr debe efectuarse a un pH aproximado de 8. Para las soluciones demasiado ácidas (pH 6), parte del indicador estará presente como HCrO_4^- , y se necesitará más Ag^+ para formar un precipitado de Ag_2CrO_4 . En soluciones ácidas la concentración de ión cromato disminuye mucho, ya que se forma bicromato y dicromato según la ecuación siguiente:





El bicromato, HCrO_4^- , es un ácido débil, la concentración del ion cromato, en medio ácido disminuye y no alcanza el producto de solubilidad del cromato de plata.

Por encima del pH 8 puede precipitar hidróxido de plata (a pH 10) que se descompone formando óxido de plata.



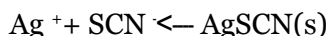
Si la solución, analizada presenta reacción ácida, se le neutraliza con bórax o bicarbonato de sodio. Si es básica se neutraliza con ácido acético o sulfúrico.

Otra condición para aplicar este método es que deben estar ausentes en la solución iones como el bario, plomo, o bismuto que forman precipitados con el indicador cromato. Asimismo, interfieren algunos iones que forman precipitados con el ión plata, tales como los fosfatos, arseniatos, y los oxalatos.

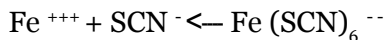
El método de Mohr se aplica satisfactoriamente para titular cloruros, bromuros y cianuros, pero no funciona para yoduros, o tiocianatos.

MÉTODO DE VOLHARD

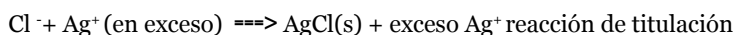
La titulación de Volhard es realmente un procedimiento para determinar plata en presencia de ácido nítrico libre, con solución valorada de sulfocianuro de potasio o de amonio. El indicador es una solución de nitrato de fierro (III) o de alumbre férrico amónico, el agregado de tiocianato o llamado también sulfocianuro produce primero un precipitado de tiocianato de plata.



Cuando se ha llegado al punto final, un ligero exceso de tiocianato da una coloración pardo rojiza, debida a la formación del ion complejo ferri-tiocianato



Este método se puede emplear también para la determinación de cloruros, bromuros y yoduros, en solución ácida. Para determinar cloruros se requiere efectuar una titulación por retroceso. Primero se precipita el ión cloruro con un exceso conocido de una solución estándar de AgNO_3 . Reacción de titulación



Analito

primer titulante

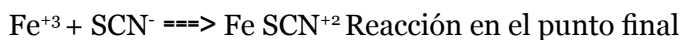
Se separa el AgCl . y el exceso de Ag^+ se retitula con una solución estándar de KSCN en presencia del ión Fe^{+3} .

Reacción de retrovaloración



Primer titulante segundo titulante

Cuando se ha consumido todo el ión Ag^+ , el SCN^- reacciona con el Fe^{+3} , como alumbre férrico, para formar un complejo rojo soluble, lo que señala el punto final de la titulación.



Indicador segundo titulante rojo sangre

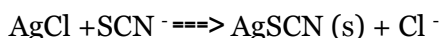
La aparición del color rojo indica el punto final. Al conocer la cantidad de SCN^- que fue necesaria para la titulación por retroceso, se puede saber que cantidad de Ag^+ quedó sin reaccionar después de la



reacción con Cl^- . Puesto que se conoce la cantidad total de Ag^+ , puede calcularse la cantidad de éste consumida el Cl^- .

Cuando el precipitado AgX es menos soluble que AgSCN , no es necesario retirarlo antes de efectuar la titulación. Esto sucede con los iones yoduro, bromuro y sulfocianuro. En el caso de yoduro, el indicador no se añade hasta que se precipita todo el ion yoduro, ya que podría oxidarse con el hierro (III).

Un problema relacionado con la determinación de cloruros proviene del hecho de que la solubilidad del cloruro de plata es mayor que la del tiocianato de plata. En consecuencia, cuando el precipitado de cloruro de plata está en contacto con una solución que contiene un exceso de iones tiocianato, tiende a ocurrir la reacción.



Para evitar que esto ocurra, se utiliza dos técnicas:

a) Una consiste en separar el AgCl por filtración y sólo titular el Ag^+ en el filtrado.

b) La otra, más simple, consiste en agitar con el AgCl precipitado algunos mililitros de nitrobenceno, antes de la titulación por retroceso. El nitrobenceno recubre el cloruro de plata y lo aísla del ataque por SCN^- . Los iones bromuros, y ioduros, cuyas sales de plata son menos solubles que el AgSCN , pueden titularse por el método de Volhard sin aislar el precipitado de haluro de plata.

MÉTODO DE FAJANS

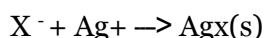
Se utiliza un indicador de absorción. Se denomina indicadores de absorción aquellas sustancias que comunican un color distinto a la superficie de un precipitado, de tal manera que la aparición de una coloración en la superficie del precipitado indica el punto final.



Los indicadores de absorción usuales son colorantes aniónicos, atraídas por las partículas de precipitado cargadas positivamente que se producen justo después del punto de equivalencia. La absorción del colorante con carga negativa en la superficie cargada positivamente modifica el color de esta sustancia. El cambio de color señala el punto final de la titulación.

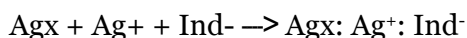
La reacción estequiométrica de titulación es simplemente una precipitación del halogenuro de plata, la reacción en el punto final se lleva a cabo entre la plata y el anión colorido de un indicador.

■ Reacción de titulación



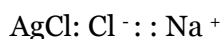
Analito titulante sal insoluble

■ Reacción en el punto final



sal insoluble exceso titulante indicador
precipitado colorido

Considérese la titulación de Cl^- con Ag^+ . Antes del punto de equivalencia, los Cl^- se encuentra en exceso y la capa primaria adsorbida es Cl^- . Esta repele al anión del indicador, y la segunda capa unida más débilmente (capa contraria) de iones adsorbidos son cationes como sodio:



Más allá del punto de equivalencia (primera gota en exceso Ag^+), el Ag^+ se encuentra en exceso y la superficie del precipitado adquiere carga positiva, con una capa primaria de Ag^+ . Esta atraerá al anión del indicador y lo adsorberá en la capa contraria:

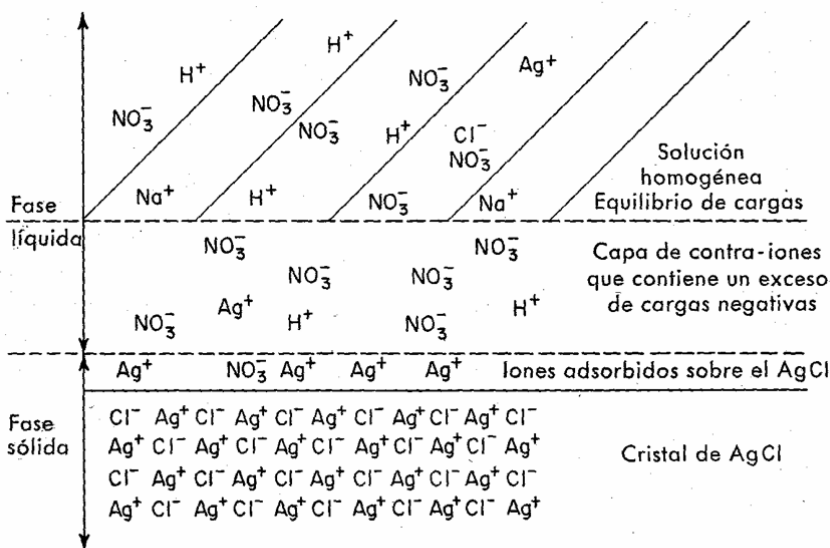




El color del indicador adsorbido es distinto al de la forma sin adsorber, y esta diferencia señala el final de la titulación.

Los precipitados que se forman en el curso de las reacciones generales no son puros, sino que contienen algunas impurezas debido a la coprecipitación. Una de las causas más frecuentes de la coprecipitación es la adsorción de algunos iones sobre la superficie de las partículas del precipitado. Además, la coprecipitación puede ser provocada por la formación de cristales mixtos o de las combinaciones químicas entre el precipitado y las impurezas coprecipitadas.

Es importante prestar atención a los fenómenos de coprecipitación, por cuanto motivan error en los resultados del análisis.



Condiciones en la superficie de un precipitado. Esquema de la sección transversal de una partícula de cloruro de plata suspendida en una solución que contiene un exceso de iones de plata.



REQUISITOS

El reactivo colorante o el precipitado debe cumplir los siguientes requisitos:

- 1.- Se debe obtener un precipitado en un estado de dispersión lo mayor posible, es decir, debe obtenerse y mantenerse un coloide.
- 2.- El precipitado tiene que absorber fuertemente a sus iones.
- 3.- el colorante tiene que ser retenido con intensidad por los iones absorbidos primariamente.
- 4.- La mayoría de indicadores son ácidos débiles, por lo que la concentración del anión del colorante depende del pH de la solución que lo contiene; lo que implica que estos indicadores solamente se pueden emplear en soluciones que no sean demasiado ácidas.

El indicador más comúnmente utilizado para la titulación de AgCl es la diclorofluorescencia, este indicador es verde amarillento en solución pero se vuelve rosa cuando se absorbe en AgCl.

INDICADORES DE ADSORCIÓN

Indicador	titulación	Solución
Fluoresceína	Cl^- con Ag^+	pH 7-8
Diclorofluoresceína	Cl^- con Ag^+	pH 4
Verde de bromo cresol	SCN^- con Ag^+	pH 4-5
Eosina	Br^- , I^- , SCN^- con Ag^+	pH 2

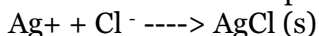


PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN N/10 DE NITRATO DE PLATA

El AgNO_3 es un reactivo categoría pro - análisis tiene una pureza no menor de 99.99% por lo que se puede preparar una solución por pesada directa. Su peso equivalente es:

$$\text{PE} = \frac{\text{AgNO}_3}{1} = 169.89.\text{gr}$$

Debido a su reacción principal:



Teóricamente se debe pesar 16.989 g. de AgNO_3 , previamente desecada en una estufa a 150°C . En la práctica se pesa 17 g. se disuelve con H_2O destilada y se lleva a una fiola de 1 litro, se diluye, enrasa y homogeniza. se guarda en frasco color caramelo para protegerlo de la luz y evitar su descomposición.

VALORACIÓN CON CLORURO DE SODIO

El NaCl tiene una pureza de 99.99% - 100% por eso es un excelente patrón primario. La técnica de valoración es la siguiente: Se pesa exactamente 0.1000 g de cloruro de sodio, se disuelve con agua destilada y se diluye a aproximadamente a 60 ml; se agrega 1 ml de la solución indicadora de cromato de potasio al 5 % y luego se procede a titular con la solución de nitrato de plata por valorar. Suponer un gasto de nitrato de 17 ml determinar el factor de corrección y de la verdadera normalidad de la solución.

Datos:

P.E. NaCl = 58.46g

Peso tomada = 0.1000g.

Gasto práctico = 17 ml

La normalidad exacta es :



$$N = \frac{0.100\text{gr.}}{0.05846\text{gr/meq} \times 17 \text{ ml.}} = 0.1006 \text{ meq/ml.}$$

También se puede calcular su verdadera normalidad:

$$N = \frac{0.1000\text{g NaCl} \times 1 \text{ meq AgNO}_3}{17 \text{ ml AgNO}_3 \quad 0.05846 \text{ g NaCl}} = 0.1006\text{N}$$

DETERMINACIÓN DE CLORUROS

El método usual para determinar cloruros es el método Mohr. Se titula el cloruro con una solución estándar de nitrato de plata en medio neutro o débilmente alcalino (pH 6.5 a 10), dando un precipitado blanco de cloruro de plata que precipita cuantitativamente de acuerdo a la siguiente reacción:



Titulante analito blanco

Cuando la precipitación del cloruro termina, el primer exceso del titulante reacciona con el cromato para formar un precipitado rojo de cromato de plata.



Titulante indicador pardo rojo

Es necesario agregar un ligero exceso de AgNO_3 para que se forme suficiente Ag_2CrO_4 y destaque entre el precipitado blanco y la solución amarilla de cromato.

APLICACIÓN DE LAS VOLUMETRÍAS DE PRECIPITACIÓN

Los principales métodos volumétricos por precipitación y sus aplicaciones son:



MÉTODOS VOLUMÉTRICOS DE PRECIPITACIÓN

Elemento o componente a determinar	Reactivo precipitante (titulante)	Producto Insoluble	Indicación punto final
Zn	$K_4\{Fe(CN)_6\}$	$K_2Zn_3\{Fe(CN)_6\}_2$	Difenilamina
In, Ga	$K_4\{Fe(CN)_6\}$	$M_4\{Fe(CN)_6\}$	Electroanalítico
Hg (II)	$K_4\{Fe(CN)_6\}$	$Hg_4\{Fe(CN)_6\}$	Electroanalítico
Cl^- , Br^-	$Hg_2(NO_3)_2$	Hg_2Cl_2, Hg_2Br_2	Difenilcarbazona
$Fe(CN)_6^{-3}$	$Hg_2(NO_3)_2$	$KHg_2Fe(CN)_6$	Electrométrico
I ⁻	$HgCl_2$	HgI_2	Iodo-almidón
SO_4^{-2}	$Pb(NO_3)_2$	$PbSO_4$	Eritrosina B.
Pb	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	$PbMoO_4$	Tanino (externo)

MÉTODOS VOLUMÉTRICOS DE PRECIPITACIÓN ARGENTIMÉTRICOS

Componente por analizar	Punto final	Notas
ASO_4^{-3} , Br^-	Volhard	
I^- , CNO , SCN^-		
	Volhard	Separar previamente la sal de plata
CN^- , Cl^-		
$C_2O_4^{-2}$, PO_4^{-3} , S^{-}		
Br^- , Cl^-	Mohr	
Br^- , Cl^- , I^- , SeO_3^{-2}	Indicador absorción (dicloro fluoresceína)	color rosado valoración con Ag^+
Ácidos grasos, mercaptanos	Electroanalítico	

PROBLEMAS

1. Encontrar la normalidad de una solución de $AgNO_3$, Si se pesó 0.2372 g. de cloruro de sodio 100% puro y se gastó 36.12 ml. de nitrato. se encontró que el blanco era 0.04 ml.

Fórmula $ml. gasto \times N \times meq \times 100$
 $\%NaCl = \frac{\text{peso sustancia}}{\text{ml. gastado} \times meq. \times 100}$

$$N = \frac{\text{peso sustancia} \times \% \text{ pureza}}{\text{ml. gastado} \times meq. \times 100}$$

$$N = \frac{0.2372g. \times 100}{36.12 \text{ ml.} \times meq. \times 100}$$



Volumen corregido:

$$36.12 - 0.04 = 36.08 \text{ ml.}$$

$$N = \frac{0.2372 \text{ g.} \times 100 \%}{36.08 \text{ ml AgNO}_3 \times 0.0585 \text{ g/meq NaCl} \times 100 \%}$$

$$N = 0.1124 \text{ Rpta.}$$

2.-Cuáles son los títulos de la solución de AgNO_3 0.05605 N

a)Expresado como Cl-

b)Según NaCl

Solución:

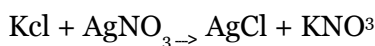
a)Cálculo del título como cloruros

$$T \text{ AgNO}_3/\text{Cl}^- = 0.05605 \frac{\text{meq}}{\text{ml.}} \text{ AgNO}_3 \times 0.0355 \frac{\text{g.}}{\text{meq AgNO}_3} = 1.989 \times 10^{-3} \text{ g/ml}$$

b)Cálculo del título como de sodio

$$T \text{ AgNO}_3/\text{NaCl} = 0.05605 \frac{\text{meq}}{\text{ml.}} \times 0.0585 \frac{\text{g.}}{\text{meq}} = 3.278 \times 10^{-3} \text{ g/ml}$$

3.-Cuántos gramos de KCl contienen 250 ml. de solución, si se ha usado 25 ml. de esta solución y se ha empleado 34 ml. de AgNO_3 0.1050 N?



Datos:

- Alícuota = 25 ml.
- Volumen titulac = 34 ml.
- AgNO_3 = 0.1050 n.
- PF KCl = 74.555 g.

b) Solución:

$$34 \text{ ml AgNO}_3 \times 0.1050 \frac{\text{meq}}{\text{ml.}} = \text{AgNO}_3 \times 0.074555 \frac{\text{g.Cl}}{\text{meq, AgNO}_3} \times 250 \text{ ml}$$

$$\text{Gramos KCl} = 2.66 \text{ Rpta.}$$



4.- Cuál es el porcentaje de plata en una muestra, si después de disolver 0.3 g. de muestra en HNO_3 , en la titulación se ha gastado 23.80 ml. de solución de NH_4SCN 0.1000 M.?

$\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- \rightarrow \text{AgSCN}$ Reacción de titulación

b) Datos:

- Peso muestra = 0.3000 g.
- Volumen titulac = 23.80 ml.
- Molaridad = 0.100
- P.a. Ag = 107.87 g.

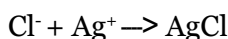
c) Solución:

$$23.80 \text{ ml. SCN}^- \times \frac{0.1000 \text{ milimol}}{1 \text{ ml.}} \times \frac{0.10787 \text{ g. Ag}}{\text{Milimol SCN}^-} \times \frac{100\%}{0.3 \text{ g. muestra}}$$

d) % Ag. = 85.58 Rpta.

5.- Cuántos gramos de cloro contiene una solución de NH_4Cl , si en su valoración se ha consumido 30 ml. de AgNO_3 cuyo título por el cloro es igual a 0.003512 g/ml.

a) Reacción:



b) Datos:

- Volumen Titulante = 30 ml.
- Título = 1 ml. = 0.003512 g. cloro

$$30 \text{ ml. AgNO}_3 \times 0.003512 \frac{\text{g. Cl}}{1 \text{ ml. AgNO}_3} = 0.1054 \text{ g. Cloro}$$

c) Peso cloro = 0.1054 g. Rpta.

6.- Cuántos gramos de BaCl_2 contiene 250 ml. de una solución problema si después de agregar a 25 ml. de la misma 40 ml. de solución de AgNO_3 0.1020 N. para la titulación por retroceso se ha consumido 15 ml. de solución de NH_4SCN 0.0980 N.?



a) Reacción:

$\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl}$ reacción de titulación

$\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- \rightarrow \text{AgSCN}$ reacción de retroceso

$\text{SCN}^- + \text{Fe}^{+3} \rightarrow \{\text{Fe}(\text{SCN})_6\}^{-3}$ reacción en el Punto final

En punto final Rojo sangre

b) Datos:

■ Volumen titulante AgNO_3 0.1020 N. = 40 ml.

■ Volumen NH_4SCN 0.0980 N. = 15 ml.

■ Volumen solución = 250 ml.

■ Volumen Alícuota = 25 ml.

■ P.F. BaCl_2 = 208.24 g.

■ P.E. BaCl_2 = 104.12 g.

c) Solución:

Cálculo de meq. del AgNO_3 = 40ml. x 0.1020 $\frac{\text{meq.}}{\text{ml.}}$

= 4.08 meq.

Cálculo de meq. del SCN^- = 15 ml. x 0.0980 $\frac{\text{meq.}}{\text{ml.}}$

= 1.47 meq.

(4.08 - 1.47) meq. x 0.10412 $\frac{\text{g. BaCl}_2}{\text{meq.}}$ $\frac{250\text{ml}}{25\text{ml.}}$

= 2.7175 BaCl_2

d) Gramos de BaCl_2 = 2.7175



UNIDAD VIII

VOLUMETRÍA POR FORMACIÓN

DE COMPLEJOS

GENERALIDADES

Uno de los tipos de reacciones químicas que pueden servir como base de una determinación volumétrica es aquella que implica la formación de un complejo o ion complejo soluble pero ligeramente disociado. Son aquellos métodos volumétricos que consisten en determinar iones metálicos mediante reacción del analito, con el reactivo valorante que son donadores de pares de electrones, es un agente formador de complejos, para formar por reacción un ión complejo metálico estable o llamado también compuesto de coordinación.

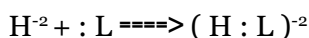
Los reactivos que forman complejos se utilizan ampliamente en la titulación de cationes. Los más empleados son compuestos orgánicos que tienen varios grupos donadores de electrones capaces de formar numerosos enlaces covalentes con iones metálicos.

Para que una reacción por formación de complejos se pueda emplear en volumetría debe cumplir los siguientes requisitos:

- Debe ser rápida
- Estequiométrica y cuantitativa
- Debe permitir determinar el punto final.

Anteriormente estos métodos tenían una aplicación limitada, se empleaban como iones complejante como CN^- , F^- y algunos otros.

Su representación genérica es la siguiente:

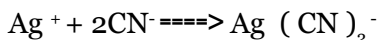


analito reactivo producto

ion metálico valorante



Ejemplo:



ión central ligando ión complejo

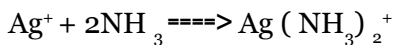
Al ion metálico del complejo se le llama átomo central, y al grupo unido al átomo central se le conoce como ligando. El número de enlaces que puede formar el átomo metálico central es el número de coordinación del metal. En el complejo anterior, la plata es el átomo metálico central con un número de coordinación igual a dos y el cianuro es el ligando.

Los iones metálicos pueden actuar como aceptores de dobletes electrónicos y reaccionar con especies dadoras de electrones formando compuestos de coordinación o iones complejos. Para formar estos enlaces, el dador o ligando, debe poseer, por lo menos un par de electrones no compartidos. Ejemplo : la molécula del agua, la del amoníaco, ion cloruro, ion cianuro, y otros.

Las moléculas o los iones que actúan como ligandos por lo general contienen un átomo electronegativo como el nitrógeno, el oxígeno o algún halógeno. Un ligando es un ión o una molécula que forma un enlace covalente con un catión o un átomo metálico neutro al ceder y compartir con ellos un par de electrones. Un número de coordinación de un catión es el número de enlaces covalentes que tiende a formar con los donadores de electrones. Los números de coordinación más comunes son: dos, cuatro y seis. Los productos de coordinación pueden ser especies con carga eléctrica positiva, neutra o negativa. Por ejemplo. Ion cobre (II) de índice de coordinación 4, forma un complejo catiónico con el amoníaco, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}$, forma un complejo neutro con la glicocola o glicina, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO})_2$ y un complejo aniónico con el ión cloruro. CuCl_4^{2-} .



Aquellos que participan en la formación de iones complejos, lo hacen con un ión central y un ligando toman el nombre de monodentados o unidentado, ejemplo:



ión central ligando ión complejo

Aquellos que participan con dos o más enlaces o grupos dadores con el ión metálico, pudiendo ser bidentado, tri, tetra, , penta y hexadentados se denominan polidentados. Dentado en latín significa que tiene salientes con forma de diente.

Como titulantes, los ligandos tetradentados o hexadentados, tienen ventajas sobre los unidentados por lo siguiente:

- Reaccionan mejor con los cationes en forma completa
- Presentan puntos finales más definidos
- Reaccionan con iones metálicos en una sola etapa, en contraste con los unidentados que implican la formación de dos o más especies intermedias
- Tienden a formar complejos en relación 1:1

TITULACIONES COMPLEXONOMÉTRICA O QUELATOMÉTRICAS

Los compuestos quelatos se obtienen por la reacción de un ion metálico, que es el analito, con un ligando que posee dos o mas grupos dadores, que es el titulante, formando un producto complejo llamado quelato, por lo que la titulación se denomina quelatometría.

Las aminas terciarias que también contienen grupos ácidos carboxílicos forman quelatos muy estables con numerosos iones metálicos, esta técnica fue descrita por Gerold Schwarzenbach quien fue uno de los primeros en reconocer la aplicación potencial de estos

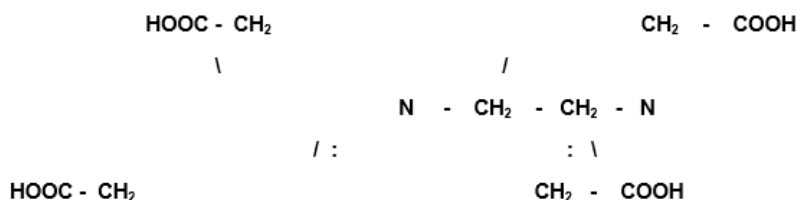


reactivos en el análisis químico; mediante estos métodos es posible determinar volumétricamente casi todos los metales de la tabla periódica.

El ácido etilendiaminetetracético (EDTA) es el agente quelante más utilizado en química analítica. Forma complejos estables de estequiometría 1:1 con la mayoría de los iones metálicos. Por titulación directa o por una secuencia indirecta de reacciones, virtualmente todos los elementos de la tabla periódica pueden determinarse con EDTA formando compuestos complejos denominados quelatos.

El término quelato proviene de una palabra griega QUELE que significa " GARRA O PINZA ". El ácido etilendiaminetetracético que se representa en forma abreviada por EDTA es el agente complexométrico más común, importante y de amplia aplicación.

Su fórmula estructural es :



restantes. Además de los cuatro hidrógenos ácidos, cada átomo de nitrógeno posee un doblete electrónico sin compartir, de modo que en total la molécula posee seis puntos capaces de unirse a un ion metálico.

Lo anterior nos señala que el EDTA es un ligando hexadentado con seis sitios posibles para unirse a un ion metálico, los cuatro grupos carboxilo y dos últimos grupos amino, cada uno de estos últimos con un par de electrones no compartidos. A causa de su limitada



solubilidad, el ácido libre H_4Y no se puede utilizar para la preparación de soluciones valoradas, tampoco la sal tetrasódica Na_4Y es muy satisfactoria, debido a la fuerte hidrólisis que experimenta en solución, y a la elevada alcalinidad resultante.

Es la sal disódica N_aH_2Y , la más útil para finalidades analíticas, obteniéndose con un elevado grado de pureza en forma de dihidrato; es aconsejable proceder a la recristalización de los preparados comerciales de esta sal antes de considerarlos como de calidad de patrón primario. Las soluciones de esta sustancia son estables durante meses si se guardan en frascos de plástico o de vidrio de borosilicato

Para referirse al EDTA se emplean representaciones abreviadas tales como H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{-2} , el EDTA es un ligando hexadentado que figura entre los reactivos más importantes y que más se utilizan en el análisis de titulación. Estos compuestos se encuentran en el comercio bajo nombres como complexones o versenatos, titriplex III, Ydranal III, etc. Su aplicación al análisis fue sugerida por Scharzenbach en 1945, y desde entonces la cantidad de investigación y aplicación es muy importante en el análisis volumétrico.

INDICADORES PARA LAS TITULACIONES CON EDTA

Cuando el EDTA se introdujo como titulante, existía una escasez de buenos indicadores visuales y se utilizaban con frecuencia diversas técnicas instrumentales para detectar el punto final. Estas técnicas aún son valiosas en ciertas situaciones, pero ahora contamos con una amplia variedad de buenos indicadores visuales y las titulaciones visuales son las más adecuadas.



Ahora se dispone con diversas sustancias químicas a las que con frecuencia se llama indicadores metalocrómicos. Se hace uso de la formación de un complejo coloreado para señalar el punto final. En la volumetría de formación de complejos se emplea generalmente indicadores llamados indicadores metalocrómicos que forman complejos coloreados con ciertos iones metálicos.

Estos indicadores actúan de 2 modos diferentes:

- Si el catión que se valora produce una coloración con el indicador, el punto final se caracterizará por la desaparición de la misma.
- Si el catión no da complejo coloreado, se introduce un segundo catión que lo da; el primer exceso de valorante decolora entonces a este complejo.

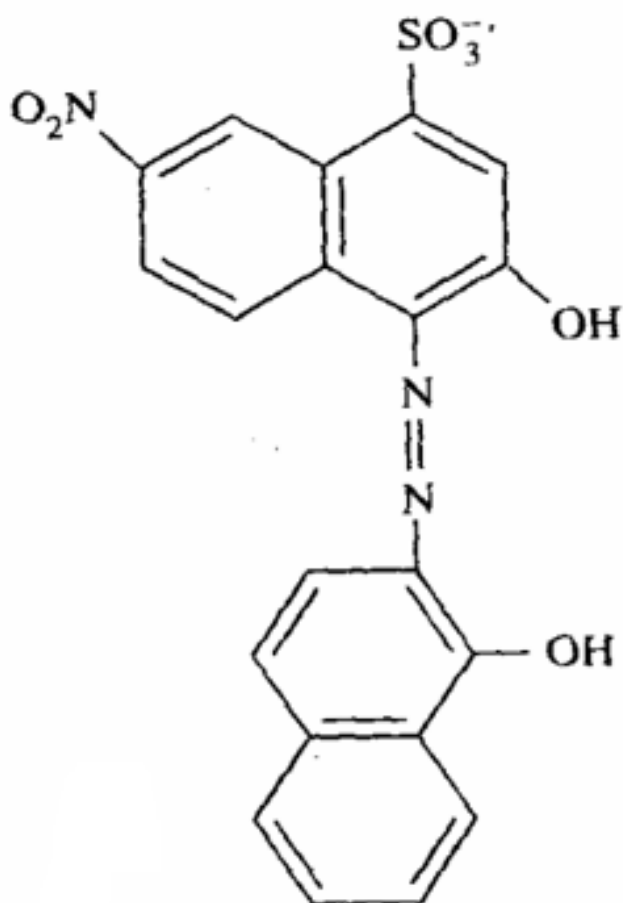
El complejo formado debe ser estable para impedir que el valorante descomponga al complejo indicador metal antes de que se alcance el punto de equivalencia. Estos complejos metal - indicador son de menor estabilidad que los complejos METAL - EDTA; estos complejos metal indicador tienen un color diferente cuando está al estado libre. Para que un indicador sea útil en las titulaciones de un catión metálico con EDTA, debe ceder el ion metálico al EDTA. Cuando un complejo ion metálico-indicador no se disocia, se dice que el ion metálico implicado bloquea al indicador. Los iones Cu^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} , Cr^{+3} , Fe^{+3} , y Al^{+3} bloquean al negro de eriocromo T; este último no puede utilizarse en las titulaciones directas de cualquiera de tales iones. Sin embargo, sí puede emplearse para efectuar titulaciones por retroceso; por ejemplo, un exceso de una solución patrón de EDTA puede agregarse a Cu^{+2} , luego se añade el indicador, y el exceso de EDTA se titula por retroceso con Mg^{+2} .



Se han catalogado cerca de 200 compuestos orgánicos que se han sugerido como indicadores para las titulaciones de iones metálicos con EDTA. En general, estos indicadores son colorantes orgánicos que forman quelatos coloreados con iones metálicos, el quelato debe tener un color diferente al del indicador libre. Con frecuencia, los complejos son tan intensamente coloreados que permiten la detección visual en el intervalo de 10^{-6} a 10^{-7} M.

El negro de Eriocromo T es un típico indicador de iones metálicos ampliamente utilizado en las titulaciones de varios cationes comunes, este compuesto contiene un grupo ácido sulfónico que se disocia completamente en agua, así como dos grupos fenólicos que se disocian parcialmente. Su estructura que presenta es:



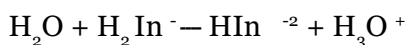


Negro de eriocromo T.

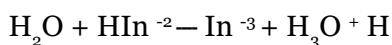
Esta molécula forma quelatos metálicos al perder iones hidrógeno de los grupos fenólicos – OH y mediante la formación de enlaces entre los iones metálicos y los átomos de oxígeno, así como con los grupos azo. La molécula se representa en forma abreviada como un ácido triprótico, $H_3 In$. En la figura, el grupo sulfónico está en forma ionizada; éste es un grupo ácido fuerte que en solución acuosa está disociado sin importar el pH; por consiguiente, la estructura representada es la del ion $H_2 In^-$. En esta forma el indicador es rojo. El valor de pK_a para la disociación del $H_2 In^-$ a HIn^{2-} es 6.3, el color de esta especie es azul.

El indicador forma complejos estables 1:1 que son de color rojo con varios cationes, como Mg^{+2} , Ca^{+2} , Zn^{+2} , y Ni^{+2} . Muchas de estas titulaciones se realizan en un amortiguador de pH 8 a 10, y en este rango la forma predominante del negro de eriocromo T es la de HIn de color azul.

Su comportamiento como ácido débil se puede describir con las ecuaciones :



Rojo — azul

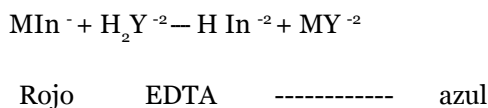


Azul — anaranjado

Se nota que los ácidos y bases conjugadas tienen distintos colores. Por tanto, el negro de eriocromo T se comporta como un indicador ácido base tanto como un indicador de iones metálicos. Los complejos metálicos con el negro de eriocromo T, generalmente son rojos, como lo es el $H_2 In^-$. De esta manera, para detectar al ion metálico es necesario ajustar el pH para que la forma azul de la



especie HIn^{-2} predomine en ausencia del ion metálico. Hasta el punto de equivalencia, el indicador compleja el exceso del ion metálico, de modo que la solución es roja. Con el primer exceso de EDTA, la solución se vuelve azul como consecuencia de la reacción :

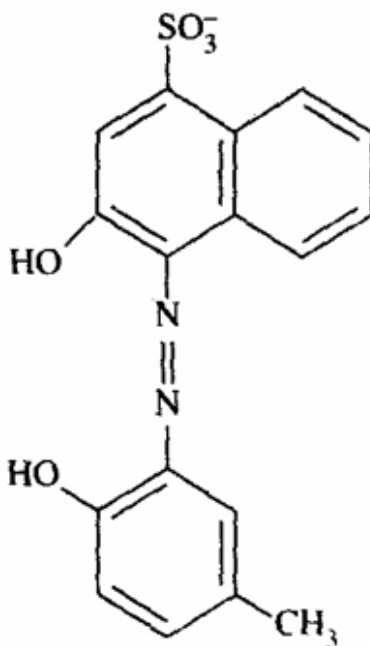


El negro de eriocromo T forma complejos con iones metálicos, pero sólo unos cuantos tienen constantes de formación adecuadas para la detección del punto final. Permite determinar iones metálicos que provocan un viraje de la forma azul a la roja, entre ellos , los iones de magnesio, calcio, zinc, cobalto, níquel, etc.

Las soluciones de negro de eriocromo T tienen la desventaja de que se descomponen lentamente con el paso del tiempo, las soluciones se deben preparar cuando se van a utilizar, no obstante este indicador todavía se emplea mucho.

Se ha sugerido otro indicador con una estructura similar llamado Calmagita y pueden emplearse en lugar del negro de eriocromo T porque sus propiedades son similares a las del indicador NET y sus soluciones son muy estables. Su estructura es la siguiente





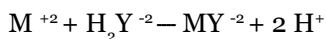
Calmagita.

La calmagita es estable en solución acuosa y puede sustituir al negro de eriocromo T en los procedimientos donde se utiliza este indicador, también es un ácido triptótico, $H_3 In$, y el grupo sulfónico está altamente disociado en solución acuosa, los colores son los mismos que en caso del Negro de eriocromo T.

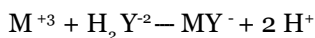
REACCIONES DE EDTA CON LOS IONES METÁLICOS

En general , estos reactivos forman con los iones metálicos complejos 1 : 1, así, las reacciones del EDTA, por ejemplo, se pueden esquematizar como sigue :

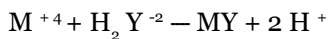




—



—



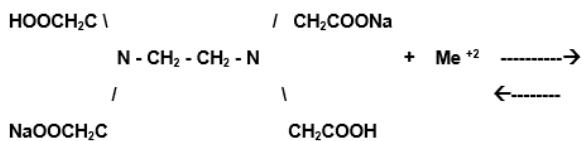
—

Evidentemente, la extensión en que se forman estos complejos viene afectada notablemente por el pH. Además, existe una cierta correlación entre la carga iónica del catión y la estabilidad del complejo resultante. Welcher enunció esta relación como sigue :

- 1) los complejos del EDTA con los cationes divalentes son muy estables en soluciones básicas o débilmente ácidas.
- 2) Los complejos de los cationes trivalentes son estables aun en el campo de pH de 1 a 2
- 3) Los complejos de los cationes tetravalentes son estables en muchos casos incluso a pH menor que 1.

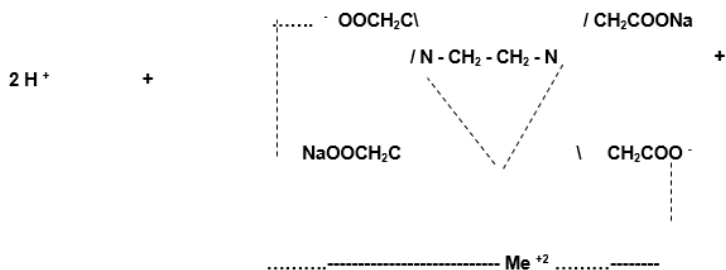
El EDTA forma con muchos metales sales solubles de complejos internos. En este caso, el metal sustituye los átomos de hidrógeno de los carboxilos -COOH, y se liga por un enlace de coordinación con los átomos de nitrógeno, la siguiente reacción es un ejemplo como se forma el complejo quelato de un metal divalente:



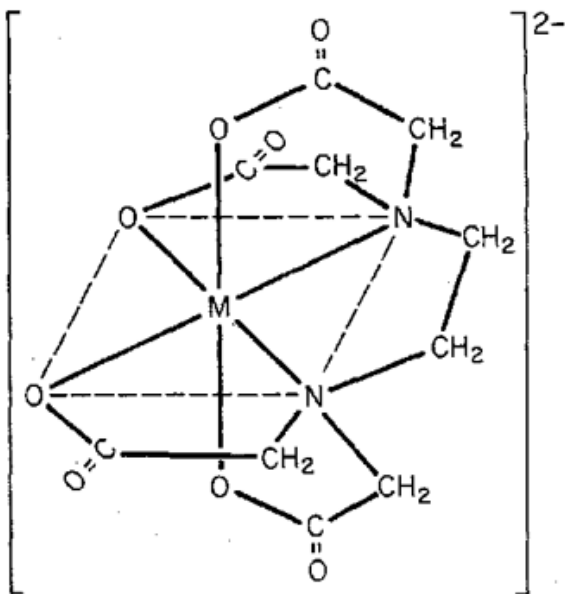


EDTA

ION METALICO



QUELATO



Estructura de un quelato metálico del EDTA

TIPOS DE TITULACIONES CON EDTA

Las titulaciones complejométricas con EDTA se han empleado para la determinación de prácticamente todos los cationes metálicos, con excepción de los iones de metales alcalinos. Como el EDTA forma complejos con la mayoría de los cationes, a primera vista podría parecer que el reactivo carece totalmente de selectividad, no obstante, regulando el pH se pueden controlar considerablemente las interferencias. Por ejemplo, en general es posible titular cationes trivalentes sin interferencia de las especies divalentes manteniendo el pH de la solución cercano a 1. A este pH, los quelatos divalentes menos estables no se forman de manera significativa, mientras que los iones trivalentes se complejan cuantitativamente.

Las titulaciones directas con EDTA se pueden realizar por lo menos con 40 cationes empleando indicadores metalocrómicos. Los agentes formadores de complejos, como el citrato y el tartrato, con frecuencia se adicionan a la titulación para prevenir la precipitación de los hidróxidos metálicos. Para los metales que forman complejos con el amoníaco, con frecuencia se utiliza un amortiguador a base de $\text{NH}_4\text{OH} - \text{NH}_4\text{Cl}$.

Las titulaciones por retroceso se utilizan cuando la reacción entre el catión y el EDTA es lenta o cuando no se cuenta con un indicador apropiado. Se adiciona un exceso de EDTA y el exceso titulado con otra solución estándar de magnesio o de zinc hasta el punto final con NET o calmadita.

Las titulaciones por retroceso también son útiles cuando las muestras contienen aniones que pueden formar precipitados poco solubles con el analito en las condiciones requeridas para la



formación adecuada del complejo. En este caso, el exceso de EDTA evita la formación de precipitados.

APLICACIONES DE LAS TITULACIONES CON EDTA

Las titulaciones complejimétricas con EDTA se han empleado para la determinación de prácticamente todos los cationes metálicos, con excepción de los iones de metales alcalinos. Como el EDTA forma complejos con la mayoría de los cationes, a primera vista podría parecer que el reactivo carece totalmente de selectividad. No obstante, regulando el pH se pueden controlar considerablemente las interferencias. Por ejemplo, en general es posible titular cationes trivalentes sin interferencia de las especies divalentes manteniendo el pH de la solución cercano a 1; a este pH, los quelatos divalentes menos estables no se forman de manera significativa, mientras que los iones trivalentes se complejan cuantitativamente.

Alguna veces es posible eliminar las interferencias de un catión en particular añadiendo un agente enmascarante conveniente, es decir, un ligando auxiliar que preferentemente forma complejos muy estables con laposible interferencia. Por ejemplo, el ion cianuro se emplea a menudo como agente enmascarante para permitir la titulación de iones calcio y magnesio en presencia de otros iones como cadmio, cobalto, cobre, níquel, y zinc. Todos estos iones forman complejos de cianuro lo bastante estables para impedir su reacción con el EDTA.



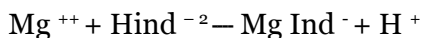
DETERMINACIÓN DE LA DUREZA DEL AGUA

La dureza del agua se ha definido como la capacidad de los cationes presentes en el agua para desplazar a los iones sodio o potasio de los jabones y formar productos insolubles, que son causantes de las “costras” en las tuberías domésticas e industriales. El agua dura contiene iones calcio, magnesio y de metales pesados que forma precipitados con los jabones (pero no con los detergentes).

La determinación de la dureza es una prueba analítica que proporciona una medida de la calidad del agua potable para uso doméstico e industrial. La prueba es de suma importancia para la industria porque el calentamiento de agua dura precipita el carbonato de calcio, principal responsable de la obstrucción de calderas y tuberías.

El método se basa en determinar el contenido de iones calcio y magnesio, mediante una valoración con una solución de EDTA, que se constituye en un agente formador de complejos, llamados quelatos. La solución que se va a titular se amortigua con una mezcla de amoníaco y cloruro de amonio para mantenerla a pH 10 en el curso de la titulación y como indicador se utiliza negro de eriocromo T o calmadita (más estable que el NET). El indicador libre es azul, pero el complejo de magnesio que se forma al añadirlo a la solución es rojo.

El primer ión en reaccionar es el magnesio(II) que reacciona con el indicador negro de eriocromo T (NET), formando el color rojo vino característico

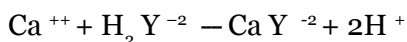
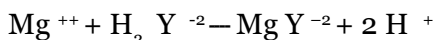


indicador color azul

complejo color rojo vino

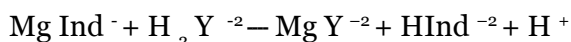


Si el calcio(II) y el magnesio(II) están presentes en la misma muestra, los iones calcio y magnesio se titulan juntos. Al titular con el EDTA se combina con los iones calcio y luego el magnesio. A un pH ajustado de 10 con un buffer hidróxido de amonio – cloruro de amonio



Analito EDTA quelato

La reacción en el punto final se efectúa entre el EDTA y el complejo magnesio-negro de eriocromo T (el negro de eriocromo T reacciona preferentemente con el magnesio y no con el calcio) y el punto final es muy marcado. Si se va a determinar únicamente calcio empleando como indicador negro de eriocromo T, es necesario añadir una pequeña cantidad de magnesio, así se forma un sistema indicador Mg-NET que producirá un buen punto final , este está está dado cuando el NET cambia de color rojo vino en azulino.



Rojo vino azulino

Para que el jabón pueda ejercer su acción limpiadora ante debe consumirse una cantidad suficiente de el en la reacción con todo el Ca^{2+} y el Mg^{2+} . No se considera que el agua dura sea nociva para el consumo humano. Es beneficio para el riego, porque los iones alcalinotérreos tienden (agregar) las partículas coloidales del suelo, lo que incrementa la permeabilidad de este al agua.

Par medir la dureza total, la muestra se trata con ácido ascórbico (o hidroxilamina) para reducir el Fe^{3+} a Fe^{2+} , y con cianuro para enmascarar Ferroso, Cobre y varios otros iones metálicos secundarios. La titulación con EDTA a pH 10 Lo que se consigue con



el tampón amoniacal nos permite determinar la concentración total de Ca^{2+} y Mg^{2+} . La concentración de Ca^{2+} puede determinarse por separado si la titulación se realiza a pH 13 sin amoníaco. A este pH, el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ precipita y es inaccesible a EDTA.

La dureza puede ser temporal cuando se debe a la presencia de bicarbonatos y se elimina por ebullición, la dureza permanente se debe a la presencia de cloruros y sulfatos alcalinotérreos y partículas finas de carbonato que quedan en solución al eliminar los bicarbonatos. La dureza total se debe a la dureza temporal y la dureza permanente.

Ejemplo

Se preparó una solución de EDTA disolviendo 3.8530g de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ puro y seco, en suficiente agua hasta dar 1 litro. Calcular la concentración molar, dado que el soluto tenía un exceso de humedad de 0.3 %

- Peso de EDTA anhidro

$$\frac{3.85\text{g reactivo} \times (100-0.3) \text{ EDTA}}{100\text{g reactivo}} = 3.83845\text{g EDTA}$$

- Concentración molar

$$\frac{3.83845\text{g EDTA} \times 1\text{mol EDTA}}{372.24\text{g EDTA}} = 0.0103 \text{ mol/L}$$

Ejemplo

En una valoración del EDTA disódico se pesa 0.2500 g del reactivo patrón CaCO_3 que debidamente tratado se diluye a 250 ml. Un volumen medido de 25 ml de la solución se titula con la solución de EDTA teniéndose un gasto de 24.5 ml.



Se analiza la dureza del agua y se mide 100.0 ml de muestra la que debidamente acondicionada se titula con la solución de EDTA dando un gasto de 10 ml. Calcular la dureza del agua reportando el resultado como ppm de CaCO₃.

Cálculo del peso de CaCO₃ en la alícuota

$$\frac{0.2500\text{g CaCO}_3 \times 25 \text{ ml}}{250 \text{ ml}} = 0.0250\text{g}$$

Cálculo de la molaridad

$$\frac{0.0250\text{g CaCO}_3 \times 1 \text{ mmol EDTA}}{24.5 \text{ ml EDTA}} = \frac{0.10008\text{g CaCO}_3}{0.01019 \text{ mmol/ml}}$$

Determinación de la dureza

$$\frac{= 10 \text{ ml}_{\text{EDTA}} \times 0.01019\text{mmol EDTA/ml} \times 100.08\text{mg CaCO}_3/\text{mmol}_{\text{EDTA}} \times 1000\text{ml}}{100 \text{ ml muestra} \times 1 \text{ L}}$$

$$\text{mg/L CaCO}_3 = 101.9815$$

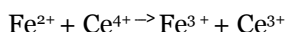


UNIDAD IX

VOLUMETRÍA POR ÓXIDO REDUCCIÓN

FUNDAMENTO

Una titulación redox se basa en una reacción de óxido reducción entre el analito y el titulante. Por ejemplo en la reacción de titulación siguiente :



Ion hierro(II) ión cerio(IV) Ion hierro (III) Ion cerio (III)

analito titulante productos

En esta reacción el Fe^{+2} transfiere un electrón al Ce^{+4} para formar iones Ce^{+3} y Fe^{+3} . Una sustancia, como el Ce^{+4} , que acepta electrones durante el transcurso de una reacción, se denomina agente oxidante o un oxidante. Un agente reductor, o reductor es una especie, como el Fe^{+2} , que cede fácilmente electrones a otra especie. En la reacción se dice que el Ce^{+4} ha oxidado al Fe^{+2} , de manera similar, el Fe^{+2} ha reducido al Ce^{+4} .

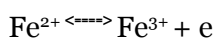
Un proceso que da lugar a una transferencia de electrones de un reactivo a otro se llama proceso de óxido - reducción o redox. La oxidación es el proceso en que un átomo, ión o molécula pierde uno o más electrones ; y una reducción implica ganancia de uno o más electrones. No existen electrones libres en los sistemas químicos ordinarios y la pérdida de electrones de otra especie.

Un agente reductor es una sustancia que pierde uno o más electrones y en este proceso se oxida ; un agente oxidante gana uno o más electrones y con ello se reduce ; de otra forma, un agente oxidante se combina con electrones y por esto se reduce, mientras que un agente reductor provee electrones. Una reacción de

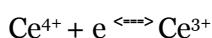


oxidoreducción siempre involucra dos sistemas o reacciones parciales, una que proporciona los electrones y el otro que se combina con ellos. En la oxidación del hierro con el ión cérico, tenemos las dos reacciones parciales o semirreacciones :

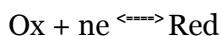
Semirreacción de oxidación de Fe^{+2} :



Semirreacción de reducción de Ce^{+4} :



Estas reacciones son reversibles y en forma general puede representarse de la siguiente manera :



Donde :

Ox : forma oxidada

red : forma reducida

ne : número de electrones implicados en la Semireacción

El número de oxidación o estado de oxidación, es un medio para llevar un registro del número de electrones asociados formalmente a un elemento en particular. Con el número de oxidación se busca señalar cuantos electrones son donados o ganados por un átomo neutro, cuando este forma un compuesto. Para determinar el número de oxidación se debe tener en cuenta las siguientes reglas :

1. El número de oxidación de un elemento es igual a cero.
2. El número de oxidación de "H" es casi siempre +1 ; excepto en los hidruros metálicos en los cuales su valor es -1.
3. El número de oxidación del oxígeno, es casi siempre -2. Las



únicas excepciones son los peróxidos, en los que existe una unión entre dos átomos de oxígeno y cada uno tiene un número de oxidación igual a -1. En el oxígeno gaseoso, el número de oxidación del oxígeno es igual a 0.

La suma de los números de oxidación de cada átomo en una molécula debe ser igual a la carga de esta última. Por ejemplo en el agua (H_2O) se tiene :

$$2 \text{ hidrógeno} = 2 (+1) = +2$$

$$1 \text{ oxígeno} = \underline{\underline{-2}}$$

$$\text{carga net} \quad 0$$

INDICADORES EN LAS VALORACIONES REDOX

El punto de equivalencia de una volumetría de oxidoreducción viene caracterizado por una variación marcada del potencial redox del sistema. Existen varias formas para poder detectar el punto final en este tipo de valoración.

Cuando el titulante es de color fuerte, dicho color puede emplearse para determinar el punto final ; es decir la solución valorante se torna autoindicadora. Ejemplo : las soluciones de permanganato.

Otros métodos emplean indicadores específicos que son sustancias que reaccionan de un modo específico con uno de los participantes en la valoración, produciendo una modificación del color de la solución que se titula. Ejemplo : el indicador almidón, que se utiliza en los métodos que emplean yodo produce un color azul intenso con el yodo

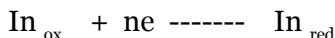


INDICADORES REDOX

Los indicadores redox son indicadores químicos, son colorantes de colores vivos, que son agentes reductores u oxidantes débiles y pueden oxidarse o reducirse. Los colores de la forma oxidada y reducida son distintos ; el estado de oxidación del indicador y por tanto su color dependerán del potencial de la solución. Un indicador comúnmente empleado es la ferroína, cuyo cambio de color es de azul pálido (casi incoloro) a rojo.

El color del indicador cambia a un valor determinado de intervalo de potencial. Los verdaderos indicadores redox experimentan cambios de color con las variaciones en el potencial de electrodo del sistema sin importar la naturaleza del analito o del titulante.

La semirreacción que determina el cambio en el color de un típico indicador redox puede expresarse como:



Para que pueda apreciarse un cambio de color de la forma oxidada del indicador a su forma reducida, es necesario que la proporción de concentraciones de las dos formas varíe unas 100 veces, en otras palabras, podrá observarse un cambio de color cuando la relación es:

$$\frac{[\text{In}_{\text{red}}]}{[\text{In}_{\text{ox}}]} \leq 10$$

Se transforme en

$$\frac{[\text{In}_{\text{red}}]}{[\text{In}_{\text{ox}}]} \geq 10$$

Para encontrar el cambio de potencial necesario para que el indicador general cambie totalmente de color, se sustituyen en la ecuación de Nernst de acuerdo a:



$$E = E^{\circ} \text{In}_{\text{ox}}/\text{In}_{\text{red}} - \frac{0.0592 \log [\text{In}_{\text{red}}]}{n [\text{In}_{\text{ox}}]}$$

Donde E es un potencial en voltios, E° es el potencial normal, y n es el número de electrones. Esta ecuación indica que un indicador redox típico exhibe un cambio de color apreciable cuando el titulante provoca un cambio en el potencial del sistema.

ALGUNOS INDICADORES REDOX

INDICADOR	COLOR OXIDADO	COLOR REDUCIDO	POTENCIAL E EN VOLTIOS	CONDICIONES
COMPLEJO 1,10 FE ⁺² -	AZUL	ROJO	+ 1.11	1 M H ₂ SO ₄
FENANTROLINA	PÁLIDO	INCOLORO	+0.76	ÁCIDO DILUIDO
DIFENIL AMINA	VIOLETA	INCOLORO	+0.53	ÁCIDO DILUIDO
AZUL DE METILENO	AZUL			

PERMANGANOMETRÍA

FUNDAMENTO

El método permanganométrico se basa en las reacciones de oxidación de reductores (analito) por el ión permanganato (solución titulante), que es una solución fuertemente oxidante y de intenso color púrpura o violeta. Para que una solución de cualquier sustancia cumpla la función de oxidante, el oxidante por utilizar debe cumplir varios requisitos :

- El oxidante empleado como solución valorante ha de ser lo bastante fuerte para que la reacción con el analito que se valora sea prácticamente completa.
- La sustancia que sirve como oxidante, y que actúa sobre otra que presenta un carácter reductor, debe presentar una diferencia de por lo menos 0.2 de voltio más positivo que el potencial normal de la



semireacción correspondiente a la sustancia que se valora.

- El oxidante debe reaccionar únicamente con el analito (reductor).

- El oxidante ha de reaccionar rápidamente con la sustancia que se va a determinar (analito).

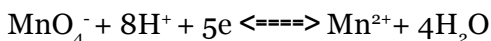
PERMANGANATO DE POTASIO

El permanganato de potasio es probablemente el reactivo volumétrico oxidante más utilizado debido a que es un oxidante muy enérgico, autoindicador y cuyo precio es moderado. Las desventajas que presenta su uso, es que fácilmente reacciona con el ión cloruro representando una seria limitación, pues el ácido clorhídrico es un disolvente de uso general y cómodo. Otra desventaja es que reacciona con una multiplicidad de productos posibles de reducción del permanganato y también la limitada estabilidad que presenta.

El permanganato participa en varias reacciones químicas, ya que el manganeso puede existir en los estados de oxidación estables, sin embargo, en la mayoría de las valoraciones de óxido reducción, los estados de oxidación importantes de este elemento son manganeso (VII), y manganeso (II). Además, presenta estados de oxidación de +3, +4, y +6.

REACCIONES DEL IÓN PERMANGANATO

El permanganato de potasio actúa en diferentes medios. En soluciones fuertemente ácidas de 0.1 N o mayor ($\text{pH} \leq 1$), se reduce a Mn^{+2} , incoloro ; de acuerdo a la siguiente reacción.



Permanganato

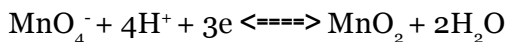
Ion manganoso



Esta es la reacción más empleada del permanganato. El peso equivalente es igual a un quinto del mol :

$$PE = \frac{PM}{n} = \frac{158.03}{5} = 31.606 \text{ g/eq}$$

En soluciones neutras o débilmente alcalina o ácida (pH 2 a 12) , el producto de la reacción es el MnO_2 (color castaño o pardo)

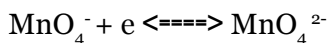


Dióxido de manganeso

Su peso equivalente es igual a :

$$PE = \frac{158.03}{3} = 52.68 \text{ gr/eq}$$

En soluciones fuertemente alcalinas de concentración mayor que 1M de iones hidróxido (pH = 12) , se produce el ión manganato de color verde :



Ion manganato

$$PE = \frac{158.03}{1} = 158.03 \text{ g/eq}$$

Las oxidaciones con permanganato en medio alcalino han demostrado ser útiles para la determinación de una serie de compuestos orgánicos. Para preparar una solución de permanganato de potasio debe tenerse en cuenta estas reacciones en la que participa para saber cuanto del reactivo se requiere para preparar dicha solución. La reacción más común, sucede en solución muy ácida. El permanganato reacciona rápidamente con muchos agentes reductores de acuerdo con la reacción en medio fuertemente ácido,

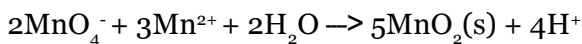


pero algunas de ellas requieren calentamiento o el uso de un catalizador para aumentar la velocidad de la reacción.

PUNTO FINAL

Una de las propiedades más evidentes del permanganato de potasio es su intenso color púrpura, que sirve directamente como su propio indicador en las volumetrías; es decir, es un reactivo **autoindicador**. Cantidades tan pequeñas como 0.01 o 0.02 ml de una solución 0.02 M le dan un color perceptible a 100 ml de agua. Para soluciones de permanganato muy diluidas, se obtiene un punto final mas definido empleando un indicador redox, como el ácido difenilaminosulfónico.

El punto final no es permanente debido a que la coloración gradualmente se desvanece hasta dar una solución incolora. Esta decoloración se debe al hecho de que el exceso de ión permanganato reacciona con la cantidad relativamente grande de ión manganeso (II) formado durante la valoración :

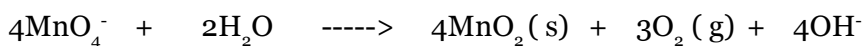


ESTABILIDAD DE LAS SOLUCIONES DE PERMANGANATO DE POTASIO

El permanganato de potasio no es un reactivo patrón primario, es difícil obtenerlo perfectamente puro y libre de dióxido de manganeso que afecta su estabilidad y no se puede preparar una solución valorada de permanganato a partir de una porción pesada con precisión.

Las soluciones acuosas de permanganato no son completamente estables a causa de la tendencia de este ión a oxidar el agua en una reacción lenta





Además, el agua destilada utilizada para preparar el reactivo, se halla impurificada frecuentemente con pequeñas partículas de polvo, de materia orgánica y de otras sustancias oxidables que alterarán la concentración del permanganato al reaccionar, dando dióxido de manganeso.

Las soluciones ácidas de permanganato son aún menos estables porque el ácido permangánico se descompone de la siguiente manera :



Experimentalmente se ha visto que la descomposición es catalizada por la materia orgánica, la luz, el calor, los ácidos y las bases, el ión manganeso (II) y el dióxido de manganeso. Para obtener un reactivo volumétrico estable, es necesario, minimizar la influencia de todos estos efectos catalizadores.

A fin de que la solución de permanganato sea suficientemente estable y su concentración no se modifique, es indispensable eliminar el precipitado dióxido de manganeso que se encontraba como impurezas y lo que se ha formado como resultado de oxidación con el permanganato de sustancias orgánicas y otros factores. Antes de la eliminación del dióxido hay que dejar transcurrir el tiempo suficiente para la oxidación completa de las impurezas del agua, aunque este proceso se acelera hirviendo la solución una hora.

La filtración se efectúa utilizando crisoles de vidrio sintetizado de porosidad fina o por un crisol de Gooch con lecho de amianto. Para la filtración no puede emplearse papel de filtro, pues este reacciona con el permanganato dando el indeseable dióxido de manganeso.



Las soluciones de permanganato se deben guardar en recipientes de color oscuro, con tapón esmerilado y en la oscuridad. Debe evitarse el contacto con tapones de goma y corcho, debido a que el permanganato oxida a estos materiales.

Ejercicio

Calcular que peso del reactivo permanganato de potasio se debe tomar para preparar 2 litros de una solución 0.010 M (158.03 g / mol).

$$\text{Peso de KMnO}_4 = 2 \text{ L} \times \frac{0.010 \text{ mol}}{\text{L}} \times \frac{158.03 \text{ g}}{\text{mol}} = 3.1606 \text{ g}$$

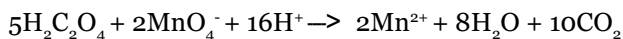
VALORACIÓN CON OXALATO DE SODIO

Para determinar la concentración exacta de permanganato, se han propuesto varias sustancias patrón primario. Las sustancias más convenientes son el oxalato de sodio, ácido oxálico, alambre de hierro electrolítico puro, u óxido arsenioso; que deben ser puros y corresponder rigurosamente a sus fórmulas.

De estas sustancias, el oxalato es la que se considera de más valor. El oxalato de sodio presenta una pureza del 99.9 al 99.95%, es puro y anhidro, es estable al secado, no es higroscópico; ni se modifica durante su conservación, y se disuelve y acidifica en ácido sulfúrico 1 M, y se titula en caliente. El ácido oxálico se purifica con mayor dificultad que el oxalato de sodio; este ácido tampoco es higroscópico, contiene agua de cristalización y a diferencia del oxalato de sodio puede eflorescer.

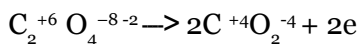
En soluciones ácidas, el ión oxalato se convierte en el ácido sin disociar y es oxidado a dióxido de carbono con el permanganato de acuerdo a la siguiente reacción:





Reactivo patrón

Los iones oxalato se oxidan según el siguiente esquema :



Por consiguiente, los equivalentes gramos de oxalato de sodio y de ácido oxálico, son respectivamente iguales a :

$$\text{PE} = \frac{134.00}{2} = 67.00 \text{gr/eq}$$

$$\text{PE} = \frac{126.06}{2} = 63.03 \text{gr/eq}$$

Esta es una reacción de mecanismo complejo, que transcurre solo lentamente a temperatura ambiente. Incluso a temperaturas elevadas, la reacción es lenta a menos que se catalice por iones manganeso (II). Así al principio de la valoración con permanganato, se necesitan varios segundos para decolorar la solución caliente del oxalato, posteriormente cuando la concentración de ión manganeso (II) se ha hecho ya apreciable, la decoloración es muy rápida, es decir ; es un efecto de autocatálisis. La autocatálisis es un tipo de catálisis en la que el producto de una reacción cataliza a la misma reacción. Este fenómeno es el origen de que la velocidad de la reacción aumente con el tiempo.

En las valoraciones con permanganato se debe tener presente para medir el volumen, tomar la superficie del líquido como punto de referencia, no dejar las soluciones de permanganato más tiempo que el estrictamente necesario y la adición del titulante no debe ser demasiado rápida.



Es importante observar y tener en cuenta ciertas reglas y precauciones en el proceso de valoración del permanganato:

- a) El oxalato debe valorarse en seguida después de disolverlo
- b) La disolución debe ser de 1 a 1.5 N en ácido sulfúrico
- c) La solución de oxalato debe calentarse a 80 – 90 °C
- d) En presencia de aire, parte del oxalato pasa a ácido percarbónico $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_6$ que se descompone en dióxido de carbono y peróxido de hidrógeno. Aunque el peróxido de hidrógeno y el oxalato tienen la misma equivalencia respecto al permanganato, deben evitarse las sacudidas a la agitación demasiado enérgica para evitar pérdidas de peróxido de hidrógeno descompuesto por desproporción.
- e) La solución de permanganato debe añadirse directamente a la disolución que se valora, no resbalando por las paredes del vaso en que se efectúa la valoración. Es esta una precaución general a observar en todas las valoraciones con permanganato..
- f) Lse titula hasta que un color rosa persista durante unos 30 segundos.

Ejercicio

En la valoración de una solución de permanganato se necesito 33.31 ml de dicha solución para titular una muestra de 0.1278 g de estándar primario $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (134 g/ mol). ¿Cuál es la molaridad del reactivo?

$$\text{Mmol de oxalato} = 0.1278 \text{ g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times \frac{1 \text{ mmol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{134.00 \text{ g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0.95373 \text{ mmol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$$



De acuerdo a la reacción de valoración se tiene la relación estequiométrica:

$$\text{Relación} = \frac{2 \text{ mmoles KMnO}_4}{5 \text{ mmoles Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$

$$\text{Molaridad} = 0.95373 \text{ mmol}_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times \frac{2 \text{ mmol}_{\text{KMnO}_4}}{5 \text{ mmol}_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}} \times \frac{1}{33.31 \text{ ml}_{\text{KMnO}_4}}$$

$$\text{Molaridad} = 0.01145 \text{ M}$$

APLICACIONES PERMANGANOMÉTRICAS

En medio ácido, el método permanganométrico presenta múltiples aplicaciones que se señalan en la siguiente tabla :

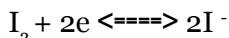
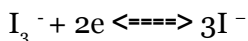
ESPECIE	SEMIRREACCIÓN
Fe^{+2}	$\text{Fe}^{+2} \text{ ----> } \text{Fe}^{+3} + \text{e}$
H_2O_2	$\text{H}_2\text{O}_2 \text{ ----> } \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$
Br	$2\text{Br}^- \text{ ----> } \text{Br}_2 + 2\text{e}$
Sn	$\text{Sn}^{+2} \text{ ----> } \text{Sn}^{+4} + 2\text{e}$
HNO_2	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \text{ ----> } \text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}$
Mg,Ca	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ ----> } 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
Zn,Co	
La,Ba	
Sr,Ce	
Ag,Pb	

Además de su uso como un reactivo analítico, genralmente en forma de su sal de potasio, el permanganato es muy útil como agente oxidante en síntesis oprgánica. Se utiliza como agente decolorante con grasas, aceites, algodón, seda y otras fibras,; también se ha utilizado como antiséptico y antiinfeccioso, como componente de equipos de supervivencia, para destruir materia orgánica en estanques para peces, en la fabricación de tableros para instalaciones eléctricas.



MÉTODOS CON YODO

Un gran número de métodos volumétricos de análisis están basados en la semireacción siguiente:



Estos métodos se basan en reacciones del yodo. Cuando un analito reductor se titula directamente con yodo (para formar I^-), el método se denomina yodimetría. En la yodometría, un analito oxidante se añade a un exceso de I^- para formar yodo, que se titula después con una solución de tiosulfato patrón. La forma del yodo utilizada como reactivo titulante o producida por una reacción con el analito es I_3^- , no I_2 .

Estos métodos se dividen en dos grupos:

MÉTODOS YODOMÉTRICOS

Consisten en la valoración del yodo que se libera por acción del yoduro agregado en exceso, este yodo liberado se titula con una solución estandar de tiosulfato de sodio. El yoduro es un reductor moderadamente fuerte que se utiliza en el análisis de oxidantes, en estos métodos, un analito oxidante se añade a un exceso de ioduro para formar yodo, que se titula después con una solución de tiosulfato de sodio; es decir, es la titulación de yodo producido por una reacción química

Muchos de los agentes oxidantes fuertes pueden convertir cuantitativamente ión yoduro en yodo libre, el cual, en presencia de yoduro en exceso forma ión triyoduro.



La falta de un buen método de detección del punto final hace impracticable la volumetría de dichas sustancias oxidantes con soluciones valoradas de yoduro. Esto determina el uso de los métodos indirectos o yodométricos

Las etapas por las que pasa un análisis yodométrico son las siguientes:

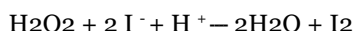
1.- FORMACIÓN DE YODO

Consiste en reducir la sustancia oxidante con un exceso moderado de yoduro de potasio, que no necesita ser medido ; como consecuencia de esta reacción se libera yodo. Existe una relación estequiométrica entre la cantidad inicial de oxidante y la cantidad de triyoduro o yodo producida ; es decir, son equivalentes. La reducción del analito produce una cantidad estequiométrica equivalente de yodo, el yodo liberado se titula con una solución patrón de tiosulfato de sodio, que es uno de los pocos agentes reductores estables a la oxidación.

Su reacción fundamental es:

agente oxidante + yoduro + ácido $\implies$ agente reducido + yodo o triyoduro

ejemplo:



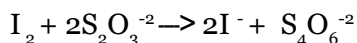
Agua oxigenada yodo liberado

2.- TITULACIÓN DE YODO

El yodo liberado se valora con una solución tipo de tiosulfato de sodio. Esto proporciona datos de los cuales se puede calcular la concentración o cantidad del analito o sustancia oxidante ; como la



cantidad de yodo liberado es equivalente al analito, los cálculos volumétricos se realizan en función del analito.



Yodo liberado tiosulfato yoduro ion tetrationato

DETERMINACIÓN DEL PUNTO FINAL

En los métodos yodométricos es fácil detectar el punto final debido a que estos métodos presentan como característica la desaparición del iodo que se valora. Los métodos para poder percibir el punto final son los siguientes:

3.- YODO COMO AUTOINDICADOR

Este método opera cuando los otros componentes de las soluciones reaccionantes son incoloros, el punto final se señala cuando desaparece la última cantidad perceptible de yodo, la desaparición del color amarillo del yodo es de por sí una manera muy sensible para localizar el punto final de la valoración.

El ión triyoduro, que es la forma predominante de yodo en medios de yoduro acuosos, tiene color pardo amarillento. Se puede percibir visualmente una concentración tan pequeña como de 5×10^{-6} M.

4.- COLOR EN DISOLVENTES ORGÁNICOS

El yodo molecular se disuelve en tetracloruro de carbono, cloroformo, y benceno presentando color rojo violeta. . La mayor parte de yodo presente en la solución, pasa al agitar a la capa orgánica y le comunica el color rojo violeta. El punto final de la titulación es cuando desaparece el color rojo violeta.

Mediante este método puede detectarse concentraciones del orden de 10^{-6} N. Se suele emplear cuando se utilizan en las valoraciones



soluciones muy diluidas, o en los casos en que las condiciones de trabajo impiden la utilización de almidón especialmente en medios fuertemente ácidos.

5.- ALMIDÓN

El indicador más utilizado es la suspensión acuosa de almidón, que comunica un intenso color azul a las soluciones que contienen trazas de yodo, el punto final se manifiesta cuando el color azul de la solución desaparece. El color azul intenso del complejo yodo-almidón funciona como una prueba muy sensible para el yodo, la sensibilidad es mayor en soluciones ligeramente ácidas y en presencia de iones yoduro que sus soluciones neutras

cuando se calientan en agua gránulos de almidón, estos se rompen y originan diversos productos de descomposición, entre ellos Beta amilosa, uno de los componentes del almidón. No se conoce el mecanismo exacto de la formación de estos complejos coloridos, aunque se piensa que las moléculas de yodo se retienen en la superficie del β -amilosa. Otro de los componentes, la alfa - amilosa, es indeseable porque produce una coloración roja con el yodo que no tiene un comportamiento reversible, aunque este componente es eliminado en el llamado almidón soluble del comercio.

Como indicador se emplea el almidón de papa y de arroz, que contiene grandes cantidades del B-amilosa y de a-amilosa. El almidón de maíz no es adecuado; a causa de su elevado contenido en a-amilosa. El indicador almidón es visible aún con una concentración de yodo muy baja (2×10^{-7} M).



PRECAUCIONES EN EL USO DEL ALMIDÓN

1.- El indicador almidón ha de emplearse sólo a temperatura ambiente.

2.- La solución de almidón debe guardarse de manera que se evite la exposición indebida al aire y toda fuente de bacterias porque promueven la descomposición del almidón. Los productos de descomposición consumen yodo, así como también interfieren con las propiedades indicadoras.

Para evitar ello se añaden sustancias conservadoras que inhiben el desarrollo de las bacterias tales como ácido salicílico, yoduro mercúrico, timol o glicerol.

3.- Se recomienda emplear soluciones de almidón de reciente preparación.

4.- El almidón adicionado a soluciones que contengan concentraciones elevadas de yodo, se descompone rápidamente en productos cuyas propiedades indicadoras no son completamente reversibles, porque grandes cantidades de yodo causan coagulación de la suspensión de almidón y promueven la descomposición de esta sustancia. Adicionalmente de no hacerse de esta forma, parte de yodo tiende a permanecer unido a las partículas de almidón después de que se ha alcanzado el punto de equivalencia.

5.- La solución de almidón no se agregará hasta no llegar exactamente antes del punto final de la valoración, lo cual se aprecia por el color débil de la solución.

6.- El almidón no puede utilizarse como indicador en solución fuertemente ácida, porque promueve la descomposición del almidón por una reacción de hidrólisis.

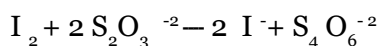


7.- El complejo almidón – yodo es muy sensible a la temperatura. A 50 ° C, el color es diez veces menos intenso que a 25 ° C. Los solventes orgánicos también reducen la afinidad del yodo por el almidón.

La sensibilidad del indicador disminuye también con algunos reactivos orgánicos como los alcoholes metílicos y etílico.

TIOSULFATO DE SODIO

El tiosulfato de sodio pentahidratado ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 248.20\text{g.}$) no suele considerarse como sustancia estándar primario por la tendencia de esta sal a eflorescer o perder parte de su agua de cristalización, aunque se puede obtener un tiosulfato de pureza suficiente para la preparación directa recristalizando la sal comercial. El tiosulfato de sodio es un agente reductor moderado que se emplea ampliamente para la determinación de agentes oxidantes mediante un procedimiento indirecto que utiliza yodo como intermediario, es el titulante casi universal para el yodo. En soluciones ácidas o neutras, el yodo oxida el tiosulfato a tetratiónato de acuerdo con la siguiente semirreacción:



Tiosulfato

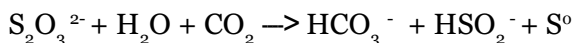
tetratiónato

En general, sin embargo, se considera excesiva la complicación de este procedimiento más cómodo y simple preparar una solución de la concentración aproximadamente deseada y estandarizarla frente a una sustancia que sea estándar primario o frente a una solución de yodo normalizada.

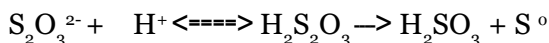
Las soluciones de tiosulfato son influidas en su estabilidad por los siguientes factores:



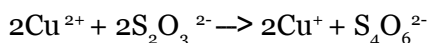
1.- El dióxido de carbono disuelto en el agua (ácido carbónico) puede ser suficiente para originar una descomposición incipiente en azufre, bisulfito; además, ciertas bacterias actúan sobre el tiosulfato y dan lugar a soluciones turbias.



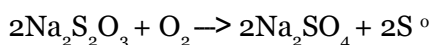
2.- El pH de la solución (pH < 5) descompone al tiosulfato



3.- La presencia de ciertas impurezas de metales pesados, en presencia de oxígeno atmosférica, causan oxidación gradual del tiosulfato de sodio.



4.- Muchas otras variables afectan también a la estabilidad de las soluciones de tiosulfato. La exposición a la luz solar, así como la presencia de oxígeno atmosférico, hacen aumentar la velocidad de descomposición, esta velocidad es tanto mayor cuanto más diluidas son las soluciones.



5.- Experimentalmente se ha visto que la estabilidad de las soluciones de tiosulfato es máxima en el campo de pH entre 9 y 10 ; aunque en general un pH igual a 7 es ya suficiente.

La causa mas importante de la inestabilidad de las soluciones de tiosulfato neutras o ligeramente alcalinas es que ciertas bacterias metabolizan el ión tiosulfato a iones sulfito y sulfato, así como azufre elemental. Para reducir este problema las soluciones patrón del reactivo deben prepararse en condiciones adecuadas de esterilidad, la actividad bacteriana parece ser mínima cuando el pH está entre 9 y



10, lo cual explica, por lo menos en parte, la mayor estabilidad del reactivo en soluciones ligeramente básicas.

Se recomienda frecuentemente agregar a las soluciones de este reactivo una pequeña cantidad de un bactericida, como cloroformo, benzoato de sodio, el carbonato de sodio, el bórax o el hidrogenofostato disódico, como medio de conservarlas.

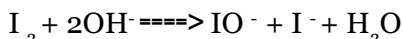
6.- La conversión cuantitativa del ion tetratiónato, necesita que el pH sea menor de 7. Si se tienen que titular soluciones muy ácidas, se debe evitar la oxidación por aire del exceso de yoduro, protegiendo la solución con un gas inerte, como dióxido de carbono o nitrógeno.

CONDICIONES QUE SE DEBEN REUNIR PARA REALIZAR DETERMINACIONES YODOMÉTRICAS

1.- Muchas reacciones yodométricas son reversibles e incompletas, debido a que potencial Yodo/yoduro no es grande. solo en condiciones adecuadas son prácticamente totales.

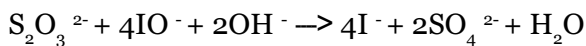
2.- El yodo es una sustancia volátil, por eso la titulación se realiza en frío. Esto es indispensable también porque con la elevación de la temperatura disminuye la sensibilidad del almidón como indicador. Si se calienta la solución de almidón, coloreada de azul por la adición de una gota de yodo, el color azul desaparece; al enfriarla, vuelve a aparecer.

3.- La titulación yodométrica no se puede efectuar en medio alcalino, puesto que el yodo reacciona con los álcalis.



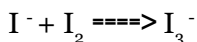
La presencia de hipoyodito es nociva, puesto que siendo un oxidante más fuerte que I_2 , oxida al tiosulfato parcialmente a sulfato.





Para evitar esta reacción es necesario que el pH de la solución no sea superior a 9.

4.- El yodo es difícilmente soluble en agua, por eso en las determinaciones yodométricas de oxidantes es indispensable emplear un apreciable exceso de yoduro. Esto contribuye a la disolución del yodo liberado durante la reacción, que forma con el yoduro un ión complejo inestable.

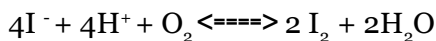


Ioduro yodo triyoduro

La forma del yodo utilizada como reactivo titulante o producida por una reacción con el analito es casi siempre I_3^- , no I_2

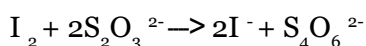
5.- La velocidad de la reacción entre el oxidante que se determina y los iones yoduro resulta generalmente insuficiente, por eso; la titulación del yodo liberado se debe empezar sólo cierto tiempo después de la adición del oxidante.

6.- La solución reaccionante se conserva en la oscuridad, puesto que en las soluciones ácidas la luz acelera la reacción secundaria de oxidación de iones yoduro a yodo con el oxígeno del aire.

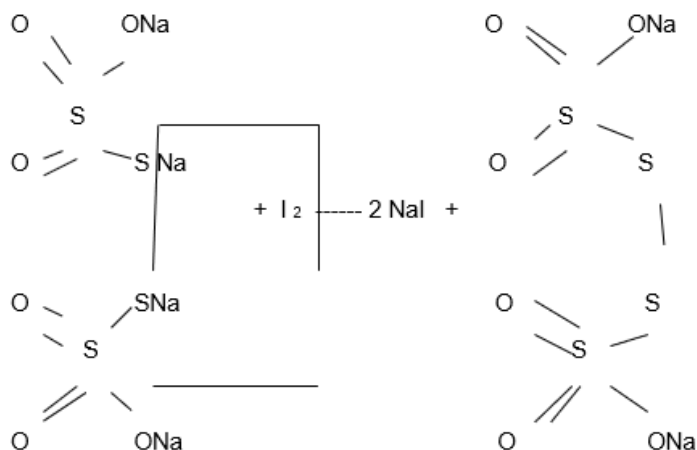


PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE TIOSULFATO DE SODIO

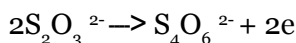
El tiosulfato de sodio es el titulante casi universal para el ión triyoduro. En soluciones neutras o ácidas, el yodo (o ión triyoduro) oxida al tiosulfato al ión tetrationato según la siguiente reacción :



La estructura de la reacción se puede representar así:



De la ecuación iónica parcial de oxidación se tiene que:



Se nota que dos iones tiosulfato se transforman en un ión tetrationato, por consiguiente ; dos iones tiosulfato ceden a la molécula yodo dos electrones.

Por lo tanto, el equivalente gramo del tiosulfato es:



$$PE = \frac{PM}{n} = \frac{2(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{2} = \frac{2(248.2)}{2}$$

$$PE = 248.2 \text{ gr/eq}$$

El equivalente gramo de tiosulfato de sodio es igual a $2\text{mol} / 2$, es decir, a 1 mol, ó a 248.2 gr. (de acuerdo con la fórmula $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

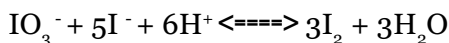
ESTANDARIZACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE TIOSULFATO

Se pueden utilizar varias sustancias como estándar primario para las soluciones de tiosulfato, pero lo más común es emplear un proceso yodométrico, un agente oxidante que liberará yodo a partir del yoduro.

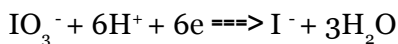
YODATO DE POTASIO

Es el patrón primario más utilizado, presenta una pureza del 99.9%, y la principal desventaja es que tiene bajo peso equivalente, lo que determina para una valoración tomar una cantidad mayor ; diluirla en un matráz aforado y tomar alícuotas.

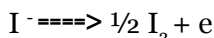
El sólido pesado se disuelve en agua y se trata con un exceso de yoduro de potasio en soluciones ligeramente ácidas, dando yodo:



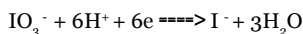
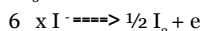
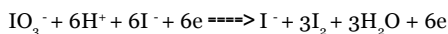
La semireacción de oxidación es:



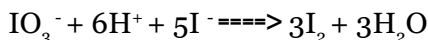
La semireacción de reducción es:



Sumando ambos miembros:



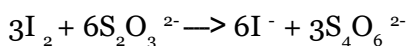
Simplificando se tiene la ecuación balanceada de titulación.



Para encontrar el peso equivalente del yodato de potasio se divide su peso molecular entre el número de electrones que consume en la reacción.

$$\text{PE} = \frac{214.02}{6} \cong 35.67\text{gr.}$$

El yodo liberado se valora con la solución de tiosulfato de sodio.



De la reacción anterior se tiene que el yodo liberado se titula de inmediato con la solución de tiosulfato. La estequiometría de la reacción es:



Ejemplo:

Se estandarizó una solución de tiosulfato de sodio disolviendo 0.1210 g de KIO₃ (214 g/mol), añadiendo un exceso de KI acidificando con ácido. El yodo liberado necesitó 41.64 ml de la solución de tiosulfato para decolorar el complejo de almidón – yodo. Calcular la normalidad y la molaridad de la solución de tiosulfato.



Normalidad

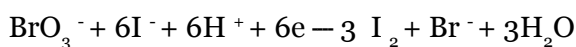
$$\frac{0.1210 \text{ g KIO}_3 \times \frac{1 \text{ meq KIO}_3}{0.214 \text{ g KIO}_3} \times \frac{1 \text{ meq Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{1 \text{ meq KIO}_3} \times \frac{1}{41.64 \text{ ml Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{6} = \frac{0.08147 \text{ meq}}{\text{ml}}$$

Molaridad

$$\frac{0.1210 \text{ g KIO}_3 \times \frac{1 \text{ mmol KIO}_3}{0.2140 \text{ g KIO}_3} \times \frac{6 \text{ mmol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{1 \text{ mmol KIO}_3} \times \frac{1}{41.64 \text{ ml Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{6} = \frac{0.08147 \text{ mmol}}{\text{ml}}$$

BROMATO DE POTASIO

Se utiliza en la valoración de las soluciones de tiosulfato de sodio y tiene propiedades muy similares al yodato de potasio, con la ventaja de ser más barato. Tiene una pureza no inferior a 99.9 %: Se lo puede secar a 120-150 ° C y la solución es estable, reacciona con yoduro de potasio, en solución ácida, de acuerdo con la ecuación:



El equivalente gramo, como oxidante, es de 1/6 de mol:

$$\text{PE} = 167.02 \text{ g} / 6 = 27.84 \text{ g/eq}$$

La reacción del bromato es mas bien lenta, pero la velocidad se puede incrementar aumentando la concentración de ion hidrógeno. Se acostumbra adicionar una pequeña cantidad de molibdato de amonio como catalizador.



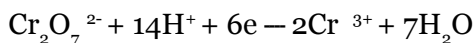
APLICACIONES YODOMÉTRICAS

Existen muchas aplicaciones de los procesos yodométricos en química analítica que se exponen en la siguiente tabla :

ANALITO	REACCIÓN					
Bromato	BrO_3^-	$+ 6\text{H}^+ + 6\text{I}^-$	----->	Br^-	$+ 3\text{I}_2$	$+ 3\text{H}_2\text{O}$
Bromo	Br_2	$+ 2\text{I}^-$	----->	2Br^-	$+ \text{I}_2$	
Clorato	ClO_3^-	$+ 6\text{H}^+ + 6\text{I}^-$	----->	Cl^-	$+ 3\text{I}_2$	$+ 3\text{H}_2\text{O}$
Cloro	Cl_2	$+ 2\text{I}^-$	----->	2Cl^-	$+ \text{I}_2$	
Cobre (II)	2Cu^{+2}	$+ 4\text{I}^-$	----->	2CuI	$+ \text{I}_2$	$+ 7\text{H}_2\text{O}$
Dicromato	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$+ 6\text{I}^- + 14\text{H}^+$	----->	2Cr^{+3}	$+ 3\text{I}_2$	$+ 2\text{H}_2\text{O}$
Nitrito	2HNO_2	$+ 2\text{I}^- + 2\text{H}^+$	----->	2NO	$+ \text{I}_2$	
Peróxido de Hidrógeno	H_2O_2	$+ 2\text{H}^+ + 2\text{I}^-$	----->	I_2	$+ 2\text{H}_2\text{O}$	

DICROMATOMETRÍA

En solución ácida, el ión dicromato (de color anaranjado) es un potente oxidante que se reduce al estado de ión Cr^{+3} , de acuerdo a la siguiente reacción:



Anaranjado

verde

El dicromato no es tan fuerte como el permanganato de potasio, pero tiene las ventajas de ser barato, muy estable en solución y se encuentra disponible en forma suficientemente pura para preparar soluciones estándar pesándolo directamente. Con frecuencia se emplea como estándar primario para las soluciones de tiosulfato de sodio.

Este compuesto se puede obtener en el comercio con un alto grado de pureza, tiene un peso equivalente elevado, no es higroscópico y el

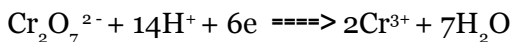


sólido y sus soluciones son muy estables, constituye un patrón primario ideal.

PREPARACIÓN DE SOLUCIONES DE DICROMATO

Para la mayoría de los fines, el dicromato de potasio grado reactivo es suficientemente puro para permitir la preparación de soluciones patrón, se seca el sólido a 150 °C antes de pesarlo.

En solución ácida el ión dicromato se reduce al estado de ión cromo (III) (color verde) de acuerdo a la siguiente semireacción:



El peso equivalente del dicromato de potasio es igual a :

$$\text{PM}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \quad 294.2$$

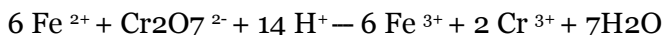
$$\text{PE} = \frac{\text{PM}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{6} = \frac{294.2}{6} = 49.03\text{gr/Eq}$$

El color anaranjado de una solución de dicromato no es bastante intenso para utilizarlo en la detección del punto final. El método requiere el uso de un reactivo indicador redox como la difenil amina, en lugar de este se utiliza el ácido difenilaminosulfónico en forma de sal de sodio o de bario. Este indicador se disuelve en agua mejor que la difenilamina y da un viraje muy brusco de incoloro a verde y de éste a rojo violáceo o de otra manera se señala que, la forma oxidada del indicador es de color violeta y la reducida es prácticamente incolora, por tanto, el cambio de color que se observa en una titulación es de verde, del cromo(III) al violeta.



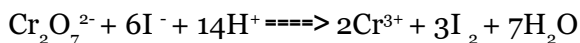
APLICACIONES DE LAS SOLUCIONES DE DICROMATO DE POTASIO

El uso de dicromato es para la valoración volumétrica del hierro (II) y se basa en la reacción:



Estas titulaciones se realiza en medio clorhídrico, ya que no hay dificultad con la oxidación del ión cloruro si la concentración es menor de 2 M.

Otra aplicación que presenta es que actúa como un reactivo patrón para valorar soluciones de tiosulfato de sodio en los métodos yodométricos. En soluciones ácidas, el dicromato oxida lentamente el yoduro a yodo, según la ecuación:



La reacción con el yoduro se realiza en ácido de 0.2 a 0.4 M y se completa en 5 o 10 minutos.

El peso equivalente del dicromato de potasio es igual a un sexto de su peso molecular o 49.03 g/ eq. El aire oxida el yoduro de potasio en forma apreciable cuando la concentración del ácido es mayor 0.4 M. Para obtener mejores resultados se añade al matraz de titulación un poco de bicarbonato de sodio o de hielo seco. El dióxido de carbono que se genera desplaza al aire, después de esto se deja reposar la mezcla hasta que la reacción termina.

MÉTODOS YODIMÉTRICOS

Son métodos directos de análisis que utilizan como reactivo valorante una solución de yodo y que permite analizar sustancias o



analitos reductores fuertes, normalmente en soluciones neutras o débilmente ácidas.

El yodo es soluble en agua en la proporción de 0.001 moles/litro a la temperatura ambiente, pero es muy soluble en soluciones que contienen ión yoduro, presenta bajo poder oxidante, que solo le permite reaccionar con sustancias fácilmente oxidables, lo que determina una aplicación limitada. una desventaja que presentan las soluciones de yodo es su falta de estabilidad.

El ión triyoduro constituye la especie principal que existe en las soluciones de yodo, tanto en las utilizadas como reactivo valorante en los métodos directos e indirectos (por conveniencia en la representación de las ecuaciones, se escribe normalmente yodo (I_2) en lugar del ión complejo triyoduro (I_3^-)).

PUNTO FINAL

En el método directo el punto final se determina en función del primer exceso del yodo que se utiliza como valorante. Igual que la yodometría existen varios métodos para determinar cuando termina la reacción de titulación.

1.- El yodo actúa como autoindicador donde la primera gota en exceso de solución de yodo comunica un color amarillo bien perceptible. Este método no es tan sensible.

2.- Una sensibilidad mayor se obtiene agregando un disolvente orgánico inmiscible con el agua (cloroformo, benceno, o tetracloruro de carbono); la mayor parte del yodo presente, pasa al agitar a la capa orgánica y da color rojo violeta.



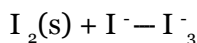
3.- Usando una suspensión acuosa de almidón, este se agrega al inicio de la valoración y en el punto final se visualiza un color azul intenso debido a la formación del complejo yodo - almidón.

SOLUCIÓN DE YODO

Las soluciones tipo de yodo para volumetría, se pueden preparar directamente a partir de las calidades comerciales del elemento. No obstante, es un poco volátil (incluso a la temperatura ambiente) y su pesada es dificultosa. El yodo se purifica mediante sublimación y se adiciona a una solución concentrada de yoduro de potasio, la cual se pesa antes y después de la adición del yodo.

En general, es más sencillo, preparar la solución de yodo de concentración aproximada a la que se desee y proceder después a su valoración frente a alguna sustancia patrón primario. La técnica común de preparación consiste en disolver el sólido en unos mililitros de una solución de yoduro de potasio muy concentrada, y luego diluir con agua al volumen requerido. Antes de diluir, se tiene que haber disuelto completamente todo el yodo elemental, pues de lo contrario, la normalidad de la solución reactivo resultante irá aumentando lentamente de modo continuo a medida que el yodo sólido remanente vaya pasando a la solución.

El yodo es muy poco soluble en agua(0.001 M), para obtener soluciones que tengan concentraciones analíticas útiles, el yodo se disuelve en soluciones moderadamente concentradas de yoduro de potasio; en este medio, el yodo es razonablemente soluble:

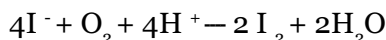


Las soluciones de yodo se tienen que valorar con cierta frecuencia. La inestabilidad se debe a diversas causas como la volatilidad del



yodo elemental, lo que puede provocar pérdidas apreciables y alteración de la concentración de la solución.

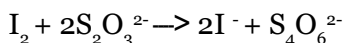
La oxidación del ion yoduro por el aire también ocasiona cambios en la molaridad de una solución de yodo. Esta reacción hace que aumente la molaridad de la solución de yodo. La oxidación por el aire se favorece con los ácidos, el calor y la luz.



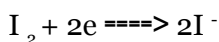
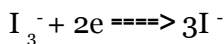
El yodo ataca lentamente los tapones de caucho, de corcho, el polvo y otros materiales orgánicos. La oxidación por el aire del yoduro presente en la solución es catalizada por la luz, el calor y los ácidos. Por ello es conveniente guardar la solución del reactivo en un sitio oscuro y fresco.

PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE YODO

De la siguiente ecuación:



Se tiene la semirreacción de reducción:



El peso equivalente de yodo es:

$$\text{PE} = \frac{(126.92)}{2} = 63.46 \text{ gr/eq}$$

2

La cantidad necesaria de yodo se mezcla con un peso tres o cuatro veces superior de yoduro de potasio. Por ejemplo, para preparar una solución 0.1N de yodo se pesa 40 gr. de KI puro, se colocan en un vaso y se disuelven con agua destilada ; se agregan 12.7 gr. de yodo

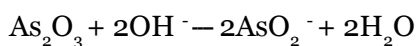


puro y se agita para conseguir una disolución completa. Se diluye a 1 litro y se deja en reposo por 2 ó 3 días antes de proceder a su valoración.

ESTANDARIZACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE YODO

El único estándar primario adecuado para valorar el yodo es el óxido arsenioso (As_2O_3) que presenta una pureza de 99.9% y actúa como un buen patrón primario. Una cantidad pesada de este reactivo se disuelve con solución de hidróxido de sodio y se tampona con bicarbonato de sodio, se valora con el yodo por normalizar o factorizar utilizando como indicador el almidón, hasta la aparición de la primera tonalidad azul.

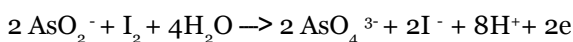
El reactivo patrón se disuelve con NaOH 1 N de acuerdo a la siguiente reacción:



Reactivo patrón

arsenito

La reacción de valoración es la siguiente:



Arsenito solución yodo

arseniato

Por tanto, el peso equivalente del arsenito de sodio es el siguiente:

$$\text{Peso equivalente} = \frac{\text{NaAsO}_2}{2} = \frac{129.92}{2} = 64.96\text{g/eq}$$

Con frecuencia, las soluciones de yodo se valoran frente a soluciones de tiosulfato de sodio que, a su vez, se valoraron frente a yodato de potasio o dicromato de potasio. Este método corresponde a una valoración del método del estándar secundario.



APLICACIONES DE LA YODIMETRÍA

Los agentes reductores pueden titularse directamente con el ion triyoduro patrón en presencia del indicador almidón. La aparición del intenso color azul del complejo yodo-almidón marca el punto final de la reacción. Una determinación común es el análisis de la vitamina C o ácido ascórbico, $C_6H_8O_6$, que es oxidado fácilmente a ácido deshidroascórbico por acción del yodo

La siguiente tabla nos muestra las determinaciones más comunes en las que se emplea yodo como solución valorante :

APLICACIONES DE LA YODIMETRÍA

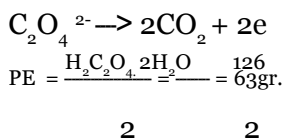
ANALITO	REACCIÓN					
Arsénico	H_3AsO_3	+	H_2O	----->	H_3AsO_4	+ 2H + 2e
Antimonio	H_3SbO_3	+	H_2O	----->	H_3SbO_4	+ 2H ⁺ + 2e
Estaño	Sn^{+2}			----->	Sn^{+4}	+ 2e
Ácido sulfhídrico	H_2S			----->	$S + 2H^+$	+ 2e
Tiosulfato	$2S_2O_3^{-2}$	+	H_2O	----->	$S_4O_6^{-2}$	+ 2e
Ácido ascórbico	$C_6H_8O_6$			----->	$C_6H_6O_6$	+ 2 H ⁺ + 2 e

PROBLEMAS

1.-Se quiere utilizar como standard primario un reactivo de ácido oxálico dihidratado y para ello se pesa 0.2003 gr. de dicho reactivo. En la valoración se requiere de 29.30 ml. de una solución de permanganato de potasio cuyo título es 1 ml. de la solución valora 0.006023 gr. de hierro. Cuál es la pureza en forma porcentual que presenta el ácido ?



■ La semireacción de oxidación del ácido es:



■ Cálculo de la normalidad :

$$N = \frac{0.6023\text{gr. de Fe} \times 1\text{eq.} \times 31.606\text{gr. KMnO}_4 \times 1000\text{ml.}}{1\text{ml. KMnO}_4 \quad 31.606\text{gr.} \quad 55.85\text{gr. Fe} \quad 1\text{lt.}}$$

$$N = 0.1078 \text{ N}$$

■ Cálculo del % de Ácido Oxálico :

$$\% = \frac{29.3\text{ml.} \times 0.1078 \text{ meq./ml.} \times 0.063\text{gr.ac/meq.}}{0.2003 \text{ gr.}} \times 100\%$$

$$\% \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 99.34\%$$

2.- Cuántos gramos de cloro contiene 1 lt de agua de cloro si para la titulación del yodo por 25 ml. de la misma a partir de KI se ha utilizado 20.10 ml. de solución de tiosulfato de sodio 0.1100N ?

■ Cálculo del peso de cloro:

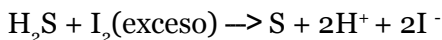
$$= 20.10 \text{ ml} \times 0.11 \text{ meq/ml} \times 0.03545 \text{ gr.Cl/1 meq} \times 1000 \text{ ml/25 ml.}$$

$$= 3.135 \text{ gr. de Cloro}$$

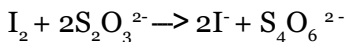
3.- Para determinar ácido sulfhídrico ; a 25 ml. de solución de esta sustancia se han agregado 50 ml de solución de yodo 0.0196 N y a continuación se ha titulado el exceso de yodo que no ha participado en la reacción con la solución de tiosulfato 0.02040 N de la que se ha utilizado 11ml. Cuántos gramos de H₂S contiene un litro de la solución estudiada?



■ Reacción de Titulación :



■ Reacción de Retrovaloración :



■ Cálculo del # meq de Yodo añadido :

$$\# \text{meq} = 50\text{ml} \times 0.0196 \text{ meq/ml} = 0.9800 \text{ meq de } \text{I}_2$$

■ Cálculo del # meq. de Tiosulfato :

$$\# \text{meq} = 11\text{ml} \times 0.02040 \text{ meq/ml} = 0.2244 \text{ meq}$$

■ Cálculo del # meq reaccionantes :

$$\# \text{meq} = (0.9800 - 0.2244) \text{ meq} = 0.7556 \text{ meq}$$

■ Cálculo de peso de H₂S para 1 litro.

$$\text{Peso H}_2\text{S} = 0.7556 \text{ meq} \times 0.017 \text{ gr H}_2\text{S} / 1 \text{ meq} \times 1000 \text{ ml} / 25 \text{ ml}$$

$$= 0.5138 \text{ gr}$$

4.- Cuál es el porcentaje de hierro en una muestra que pesa 0.7100 gr. Si después de hacer una solución y reducir el hierro con cinc amalgamado se requieren 48.06 ml de permanganato de potasio (1 ml = 0.006777 gr de oxalato de sodio) para oxidar el hierro. Cuántos gramos de permanganato de potasio están contenidos en cada ml de la solución?

■ Cálculo de Normalidad :

$$N = \frac{0.00677 \text{ gr. Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 1 \text{ eq.} \times 31.61 \text{ gr. KMnO}_4 \times 1000 \text{ ml.}}{1 \text{ ml. KMnO}_4 \quad 31.61 \text{ gr. } 67 \text{ gr. Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \quad 1 \text{ lt.}}$$

$$N = 0.1 \text{ eq/lit.}$$



■ Cálculo del % de hierro :

$$\% = \frac{48.6 \text{ ml.} \times 0.1 \text{ meq./ml.} \times 0.05558 \text{ gr. Fe}}{0.7100 \text{ gr.}} \times 100\%$$

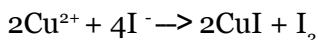
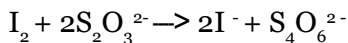
$$\% \text{ Fe} = 38.23 \%$$

■ Cálculo del peso de KMnO_4 en cada ml de solución :

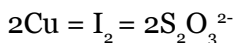
$$\text{Peso } \text{KMnO}_4 = \frac{0.1 \text{ eq} \times 31.61 \text{ gr } \text{KMnO}_4}{\text{litro}} \times \frac{1 \text{ litro}}{1000 \text{ ml}} \times 1 \text{ eq.}$$

$$= 0.003161 \text{ gr/ml}$$

5.- Preparar 1 litro de una solución empírica de tiosulfato de sodio para cobre cuyo título sea 1 ml = 0.005 gr de Cu. Calcular el peso de tiosulfato de sodio necesario.



■ De aquí se tiene:



$$63.54 \text{ gr. Cu} = 126.9 \text{ gr. I}_2 = 248.2 \text{ gr. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$$

Se concluye que 63.54 gr. de Cobre se corresponde con 248.2 gr de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

$$\frac{0.005 \text{ gr. Cu}}{1 \text{ ml.}} \times 1000 = 5 \text{ gr. Cu}$$

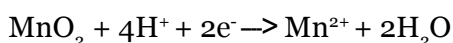
$$\frac{248.2 \text{ gr } \text{S}_2\text{O}_3^{2-}}{5 \text{ gr. Cu}} \times 5 \text{ gr. Cu} = 19.53 \text{ gr. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$$

$$63.54 \text{ gr. Cu}$$



6.- La porción pesada de 0.2000 gr de una muestra que contiene MnO_2 se ha tratado con ácido clorhídrico concentrado en exceso. El cloro que se ha formado durante la reacción ha sido extraído y absorbido por una solución de KI. El yodo que se ha liberado en este caso se ha titulado con solución de tiosulfato 0.052 N de la que se ha utilizado 42.50 ml. Cuál es el porcentaje de MnO_2 en la muestra?

■Semireacción de Reducción:



Cálculo del % de MnO_2 :

$$\% = \frac{42.50 \text{ ml.} \times 0.05200 \text{ meq./ ml.} \times 0.04347 \text{ gr/1meq.}}{0.2 \text{ gr.}} \times 100\%$$

$$\% \text{ MnO}_2 = 48.03\%$$

7.- Si una muestra que contiene Cobre con un peso de 10.9743 gr se disuelve, se le da un tratamiento por el método yodométrico y el yodo liberado se titula con 4.6 ml de una solución de tiosulfato cuyo título en cobre es 0.004527 gr. Cuál es el contenido de cobre en la muestra expresado como mg %?

■Cálculo del mg % de Cu :

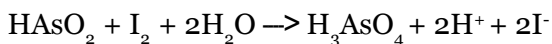
$$\text{mg}\% = \frac{4.6 \text{ ml.} \times 4.527 \text{ mg/ml}}{10.9743 \text{ gr.}} \times 100\%$$

$$\text{mg}\% \text{ Cu} = 189.75 \text{ mg}\%$$

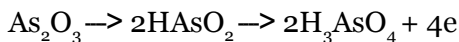
8.- Se analizan muestras que contienen arsénico y que pesan 0.8000 gr. La muestra se titula con solución valorante de yodo. Cuál es la normalidad del yodo de tal manera que cada ml del titulante represente $\frac{1}{2}$ % de As_2O_3 en la muestra?



■ La reacción de titulación es:



Observar que cada átomo de arsénico pierde 2 electrones, cada As_2O_3 contiene 2 átomos de arsénico y por lo tanto, pierde 4 electrones.



■ Peso equivalente del óxido arsenioso (As_2O_3) ;

$$\text{PE} = \frac{197.84}{4} = 49.46 \text{ gr.}$$

■ Cálculo de Normalidad

$$\% \text{As}_2\text{O}_3 = \frac{\text{ml.} \times \text{N} \times 0.04946 \text{ gr/meq.}}{\text{peso de muestra} \times 100}$$

$$0.5 \% = \frac{1 \text{ ml.} \times \text{N} \times 0.04946 \text{ gr/meq}}{0.8000 \text{ gr.}}$$

$$\text{N} = 0.0809 \text{ meq/ml.}$$

9.- Con una muestra del estándar primario oxalato de sodio ($\text{PM}=134\text{g}$) la cual pesa 0.2619 g y tiene un factor de pureza de 99.78% . Calcular: A) La normalidad, B) El título del KMnO_4 en términos de CaO si para la titulación se necesitaron 42.97 ml del KMnO_4 .

Cálculo del peso del oxalato

$$\frac{0.2619 \text{ g} \times 99.78 \text{ g puro}}{100 \text{ g}} = 0.2613 \text{ g}$$

cálculo de la normalidad

$$\frac{0.2613 \text{ g}_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{42.97 \text{ ml}} \times 1 \text{ meq} = \frac{0.0907 \text{ meq}}{0.067 \text{ g}_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \text{ ml}}$$



Cálculo del título como CaO

$$\frac{0.09007 \text{ meq} \times 0.031606 \text{ g KMnO}_4 \times 0.028 \text{ g CaO}}{\text{ml KMnO}_4 \text{ meq } 0.031606 \text{ g KMnO}_4} = \frac{0.00253 \text{ g CaO}}{1 \text{ ml KMnO}_4}$$

10.- El control químico de yodo es importante en muestras de sal de mesa, el cuál es suministrado como yodato de potasio. En el análisis por yodo se utiliza 30.0000 g de muestra, se le da el tratamiento adecuado mediante el método yodométrico y en la titulación con la solución de tiosulfato de sodio 0.01 N, se gastó 6.5 ml de dicha solución. Calcular el porcentaje de yodato de potasio y el porcentaje de yodo en la muestra.

% KIO₃

$$\% \text{ KIO}_3 = \frac{6.5 \text{ ml} \times 0.01 \text{ meq/ml} \times 0.03567 \text{ g KIO}_3 / 1 \text{ meq} \times 100\%}{30 \text{ g}} = 0.00772$$

Conversión de yodato en yodo

$$\frac{0.03567 \text{ g KIO}_3}{1 \text{ meq}} \times \frac{126.9 \text{ g I}}{214.02 \text{ g KIO}_3} = 0.02115 \text{ g/meq}$$

% Iodo

$$\% \text{ I} = \frac{6.5 \text{ ml} \times 0.01 \text{ meq/ml} \times 0.02115 \text{ g I} / 1 \text{ meq} \times 100\%}{30 \text{ g}}$$

$$\% \text{ I} = 0.00458$$



CAPÍTULO IX

VOLUMETRÍA POR FORMACIÓN

PRINCIPIOS GENERALIDADES EDTA COMO REATIVO

Uno de los tipos de reacciones químicas que pueden servir como base de una determinación volumétrica es aquella que implica la formación de un complejo o ion complejo soluble pero ligeramente disociado. Son aquellos métodos volumétricos que consisten en determinar iones metálicos mediante reacción del analito, con el reactivo valorante que son donadores de pares de electrones, es un agente formador de complejos, para formar por reacción un ión complejo metálico estable o llamado también compuesto de coordinación.

Los reactivos que forman complejos se utilizan ampliamente en la titulación de cationes. Los más empleados son compuestos orgánicos que tienen varios grupos donadores de electrones capaces de formar numerosos enlaces covalentes con iones metálicos.

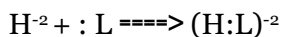
Para que una reacción por formación de complejos se pueda emplear en volumetría debe cumplir los siguientes requisitos:

- Debe ser rápida
- Estequiométrica y cuantitativa
- Debe permitir determinar el punto final.

Anteriormente estos métodos tenían una aplicación limitada, se empleaban como iones complejante como CN^- , F^- y algunos otros.



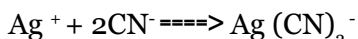
Su representación genérica es la siguiente:



analito reactivo producto

ion metálico valorante

Ejemplo :



ión central ligando ión complejo

Al ion metálico del complejo se le llama átomo central, y al grupo unido al átomo central se le conoce como ligando. El número de enlaces que puede formar el átomo metálico central es el número de coordinación del metal. En el complejo anterior, la plata es el átomo metálico central con un número de coordinación igual a dos y el cianuro es el ligando.

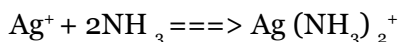
Los iones metálicos pueden actuar como aceptores de dobletes electrónicos y reaccionar con especies dadoras de electrones formando compuestos de coordinación o iones complejos. Para formar estos enlaces, el dador o ligando, debe poseer, por lo menos un par de electrones no compartidos. Ejemplo : la molécula del agua, la del amoníaco, ion cloruro, ion cianuro, y otros.

Las moléculas o los iones que actúan como ligandos por lo general contienen un átomo electronegativo como el nitrógeno, el oxígeno o algún halógeno. Un ligando es un ión o una molécula que forma un enlace covalente con un catión o un átomo metálico neutro al ceder y compartir con ellos un par de electrones. Un número de coordinación de un catión es el número de enlaces covalentes que tiende a formar con los donadores de electrones. Los números de coordinación más



comunes son: dos, cuatro y seis. Los productos de coordinación pueden ser especies con carga eléctrica positiva, neutra o negativa. Por ejemplo. Ion cobre (II) de índice de coordinación 4, forma un complejo catiónico con el amoníaco, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}$, forma un complejo neutro con la glicocola o glicina, $\text{Cu}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO})_2$ y un complejo aniónico con el ión cloruro, CuCl_4^{-2} .

Aquellos que participan en la formación de iones complejos, lo hacen con un ión central y un ligando toman el nombre de monodentados o unidentado, ejemplo:



ión central ligando ión complejo

Aquellos que participan con dos o más enlaces o grupos dadores con el ión metálico, pudiendo ser bidentado, tri, tetra, , penta y hexadentados se denominan polidentados. Dentado en latín significa que tiene salientes con forma de diente.

Como titulantes, los ligandos tetradentados o hexadentados, tienen ventajas sobre los unidentados por lo siguiente:

- Reaccionan mejor con los cationes en forma completa
- Presentan puntos finales más definidos
- Reaccionan con iones metálicos en una sola etapa, en contraste con los unidentados que implican la formación de dos o más especies intermedias
- Tienden a formar complejos en relación 1:1



TITULACIONES COMPLEXONOMÉTRICA O QUELATOMÉTRICAS

Los compuestos quelatos se obtienen por la reacción de un ion metálico, que es el analito, con un ligando que posee dos o más grupos dadores, que es el titulante, formando un producto complejo llamado quelato, por lo que la titulación se denomina quelatometría.

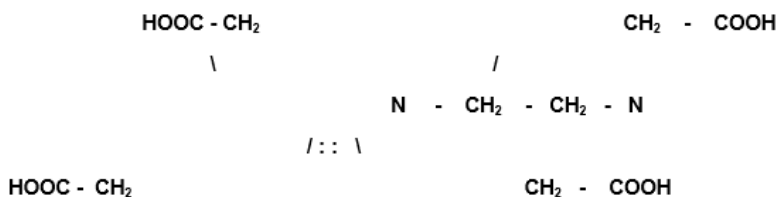
Las aminas terciarias que también contienen grupos ácidos carboxílicos forman quelatos muy estables con numerosos iones metálicos, esta técnica fue descrita por Gerold Schwarzenbach quien fue uno de los primeros en reconocer la aplicación potencial de estos reactivos en el análisis químico; mediante estos métodos es posible determinar volumétricamente casi todos los metales de la tabla periódica.

El ácido etilendiaminotetracético (EDTA) es el agente quelante más utilizado en química analítica. Forma complejos estables de estequiometría 1:1 con la mayoría de los iones metálicos. Por titulación directa o por una secuencia indirecta de reacciones, virtualmente todos los elementos de la tabla periódica pueden determinarse con EDTA formando compuestos complejos denominados quelatos.

El término quelato proviene de una palabra griega QUELE que significa "GARRA O PINZA". El ácido etilendiaminotetracético que se representa en forma abreviada por EDTA es el agente complexométrico más común, importante y de amplia aplicación.



Su fórmula estructural es :



El EDTA es el compuesto de esta clase más extensamente utilizado. Es un ácido débil tetraprótico, para el cual $\text{pK}_1 = 2.0$, $\text{pK}_2 = 2.67$, $\text{pK}_3 = 6.16$ y $\text{pK}_4 = 10.26$. Estos valores indican que los dos primeros protones se disocian mucho más fácilmente que los dos restantes. Además de los cuatro hidrógenos ácidos, cada átomo de nitrógeno posee un doblete electrónico sin compartir, de modo que en total la molécula posee seis puntos capaces de unirse a un ion metálico.

Lo anterior nos señala que el EDTA es un ligando hexadentado con seis sitios posibles para unirse a un ion metálico, los cuatro grupos carboxilo y dos últimos grupos amino, cada uno de estos últimos con un par de electrones no compartidos. A causa de su limitada solubilidad, el ácido libre H_4Y no se puede utilizar para la preparación de soluciones valoradas, tampoco la sal tetrasódica Na_4Y es muy satisfactoria, debido a la fuerte hidrólisis que experimenta en solución, y a la elevada alcalinidad resultante.

Es la sal disódica $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, la más útil para finalidades analíticas, obteniéndose con un elevado grado de pureza en forma de dihidrato; es aconsejable proceder a la recristalización de los preparados comerciales de esta sal antes de considerarlos como de calidad de



patrón primario. Las soluciones de esta sustancia son estables durante meses si se guardan en frascos de plástico o de vidrio de borosilicato

Para referirse al EDTA se emplean representaciones abreviadas tales como H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , el EDTA es un ligando hexadentado que figura entre los reactivos más importantes y que más se utilizan en el análisis de titulación. Estos compuestos se encuentran en el comercio bajo nombres como complexones o versenatos, titriplex III, Ydranal III, etc. Su aplicación al análisis fue sugerida por Scharzenbach en 1945, y desde entonces la cantidad de investigación y aplicación es muy importante en el análisis volumétrico.

INDICADORES PARA LAS TITULACIONES CON EDTA

Cuando el EDTA se introdujo como titulante, existía una escasez de buenos indicadores visuales y se utilizaban con frecuencia diversas técnicas instrumentales para detectar el punto final. Estas técnicas aún son valiosas en ciertas situaciones, pero ahora contamos con una amplia variedad de buenos indicadores visuales y las titulaciones visuales son las más adecuadas.

Ahora se dispone con diversas sustancias químicas a las que con frecuencia se llama indicadores metalocrómicos. Se hace uso de la formación de un complejo coloreado para señalar el punto final. En la volumetría de formación de complejos se emplea generalmente indicadores llamados indicadores metalocrómicos que forman complejos coloreados con ciertos iones metálicos.

Estos indicadores actúan de 2 modos diferentes:

- Si el catión que se valora produce una coloración con el indicador, el punto final se caracterizará por la desaparición de la



misma.

■ Si el catión no da complejo coloreado, se introduce un segundo catión que lo da; el primer exceso de valorante decolora entonces a este complejo.

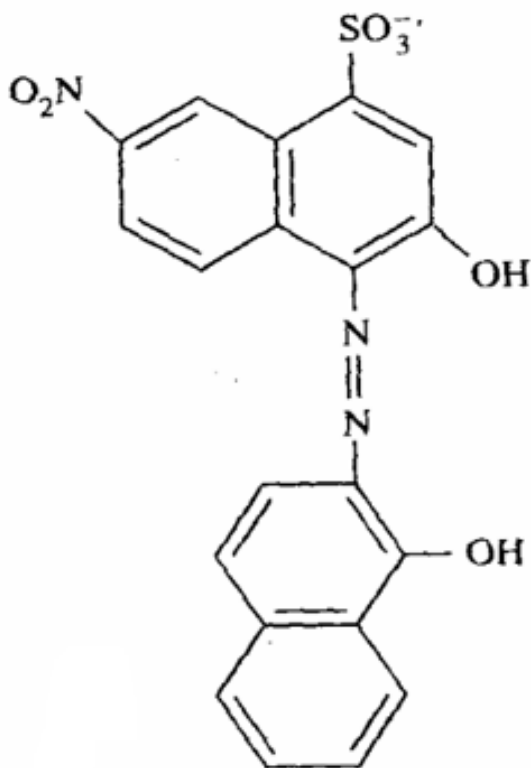
El complejo formado debe ser estable para impedir que el valorante descomponga al complejo indicador metal antes de que se alcance el punto de equivalencia. Estos complejos metal - indicador son de menor estabilidad que los complejos METAL - EDTA; estos complejos metal indicador tienen un color diferente cuando está al estado libre. Para que un indicador sea útil en las titulaciones de un catión metálico con EDTA, debe ceder el ion metálico al EDTA. Cuando un complejo ion metálico-indicador no se disocia, se dice que el ion metálico implicado bloquea al indicador. Los iones Cu^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} , Cr^{+3} , Fe^{+3} , y Al^{+3} bloquean al negro de eriocromo T; este último no puede utilizarse en las titulaciones directas decualquiera de tales iones. Sin embargo, sí puede emplearse para efectuar titulaciones por retorcero; por ejemplo, un exceso de una solución patrón de EDTA puede agregarse a Cu^{+2} , luego se añade el indicador, y el exceso de EDTA se titula por retroceso con Mg^{+2} .

Se han catalogado cerca de 200 compuestos orgánicos que se han sugerido como indicadores para las titulaciones de iones metálicos con EDTA. En general, estos indicadores son colorantes orgánicos que forman quelatos coloreado con iones metálicos, el quelato debe tener un color diferente al del indicador libre. Con frecuencia, los complejos son tan intensamente coloreados que permiten la detección visual en el intervalo de 10^{-6} a 10^{-7} M.

El negro de Eriocromo T es un típico indicador de iones metálicos ampliamente utilizado en las titulaciones de varios cationes comunes, este compuesto contiene un grupo ácido sulfónico que se disocia



completamente en agua, así como dos grupos fenólicos que se disocian parcialmente. Su estructura que presenta es:

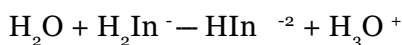


Negro de eriocromo T.

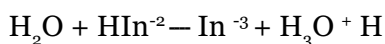
Esta molécula forma quelatos metálicos al perder iones hidrógeno de los grupos fenólicos – OH y mediante la formación de enlaces entre los iones metálicos y los átomos de oxígeno, así como con los grupos azo. La molécula se representa en forma abreviada como un ácido triprótico, $H_3 In$. En la figura, el grupo sulfónico está en forma ionizada; éste es un grupo ácido fuerte que en solución acuosa está disociado sin importar el pH; por consiguiente, la estructura representada es la del ion $H_2 In^-$. En esta forma el indicador es rojo. El valor de pK_a para la disociación del $H_2 In^-$ a HIn^{2-} es 6.3, el color de esta especie es azul.

El indicador forma complejos estables 1:1 que son de color rojo con varios cationes, como Mg^{+2} , Ca^{+2} , Zn^{+2} , y Ni^{+2} . Muchas de estas titulaciones se realizan en un amortiguador de pH 8 a 10, y en este rango la forma predominante del negro de eriocromo T es la de HIn de color azul.

Su comportamiento como ácido débil se puede describir con las ecuaciones :



Rojo — azul

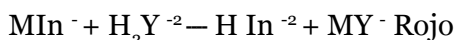


Azul — anaranjado

Se nota que los ácidos y bases conjugadas tienen distintos colores. Por tanto, el negro de eriocromo T se comporta como un indicador ácido base tanto como un indicador de iones metálicos. Los complejos metálicos con el negro de eriocromo T, generalmente son



rojos, como lo es el H_2In^- . De esta manera, para detectar al ion metálico es necesario ajustar el pH para que la forma azul de la especie HIn^{2-} predomine en ausencia del ion metálico. Hasta el punto de equivalencia, el indicador compleja el exceso del ion metálico, de modo que la solución es roja. Con el primer exceso de EDTA, la solución se vuelve azul como consecuencia de la reacción:



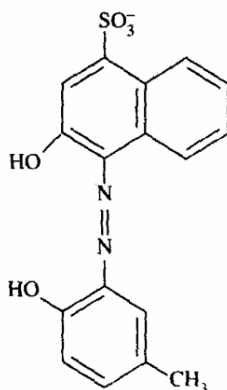
EDTA — azul

El negro de eriocromo T forma complejos con iones metálicos, pero sólo unos cuantos tienen constantes de formación adecuadas para la detección del punto final. Permite determinar iones metálicos que provocan un viraje de la forma azul a la roja, entre ellos, los iones de magnesio, calcio, zinc, cobalto, níquel, etc.

Las soluciones de negro de eriocromo T tienen la desventaja de que se descomponen lentamente con el paso del tiempo, las soluciones se deben preparar cuando se van a utilizar, no obstante este indicador todavía se emplea mucho.

Se ha sugerido otro indicador con una estructura similar llamado Calmagita y pueden emplearse en lugar del negro de eriocromo T porque sus propiedades son similares a las del indicador NET y sus soluciones son muy estables. Su estructura es la siguiente:



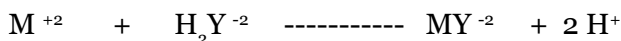


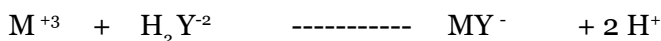
Calmagita.

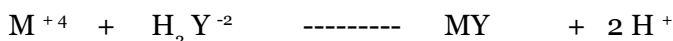
La calmagita es estable en solución acuosa y puede sustituir al negro de eriocromo T en los procedimientos donde se utiliza este indicador, también es un ácido triptótico, $H_3 In$, y el grupo sulfónico está altamente disociado en solución acuosa, los colores son los mismos que en caso del Negro de eriocromo T.

REACCIONES DE EDTA CON LOS IONES METÁLICOS

En general , estos reactivos forman con los iones metálicos complejos 1 : 1, así, las reacciones del EDTA, por ejemplo, se pueden esquematizar como sigue :





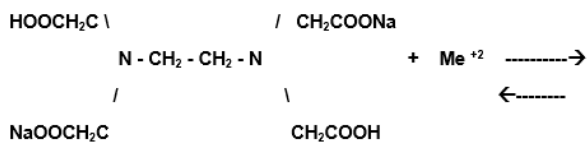


Evidentemente, la extensión en que se forman estos complejos viene afectada notablemente por el pH. Además, existe una cierta correlación entre la carga iónica del catión y la estabilidad del complejo resultante. Welcher enunció esta relación como sigue :

- 1) los complejos del EDTA con los cationes divalentes son muy estables en soluciones básicas o débilmente ácidas.
- 2) Los complejos de los cationes trivalentes son estables aun en el campo de pH de 1 a 2
- 3) Los complejos de los cationes tetravalentes son estables en muchos casos incluso a pH menor que 1.

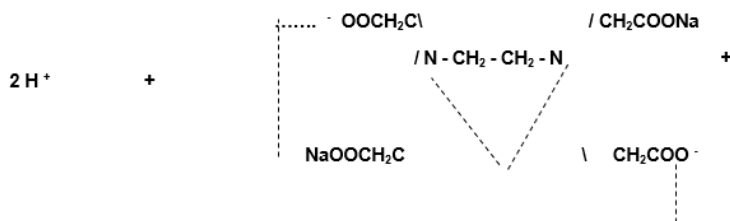
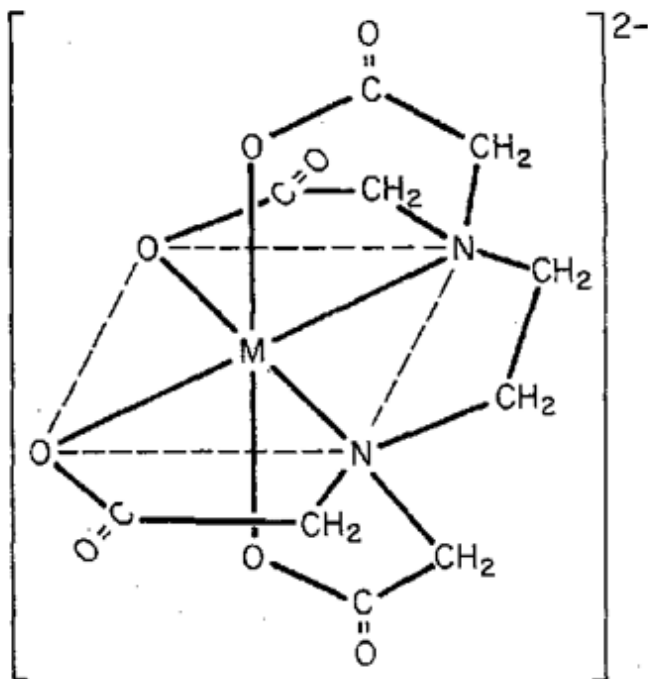
El EDTA forma con muchos metales sales solubles de complejos internos. En este caso, el metal sustituye los átomos de hidrógeno de los carboxilos - COOH, y se liga por un enlace de coordinación con los átomos de nitrógeno, la siguiente reacción es un ejemplo como se forma el complejo quelato de un metal divalente:





EDTA

ION METALICO



Estructura de un quelato metálico del EDTA

TIPOS DE TITULACIONES CON EDTA

Las titulaciones complejométricas con EDTA se han empleado para la determinación de prácticamente todos los cationes metálicos, con excepción de los iones de metales alcalinos. Como el EDTA forma complejos con la mayoría de los cationes, a primera vista podría parecer que el reactivo carece totalmente de selectividad, no obstante, regulando el pH se pueden controlar considerablemente las interferencias. Por ejemplo, en general es posible titular cationes trivalentes sin interferencia de las especies divalentes manteniendo el pH de la solución cercano a 1. A este pH, los quelatos divalentes menos estables no se forman de manera significativa, mientras que los iones trivalentes se complejan cuantitativamente.

Las titulaciones directas con EDTA se pueden realizar por lo menos con 40 cationes empleando indicadores metalocrómicos. Los agentes formadores de complejos, como el citrato y el tartrato, con frecuencia se adicionan a la titulación para prevenir la precipitación de los hidróxidos metálicos. Para los metales que forman complejos con el amoníaco, con frecuencia se utiliza un amortiguador a base de $\text{NH}_4\text{OH} - \text{NH}_4\text{Cl}$.

Las titulaciones por retroceso se utilizan cuando la reacción entre el catión y el EDTA es lenta o cuando no se cuenta con un indicador apropiado. Se adiciona un exceso de EDTA y el exceso titulado con otra solución estándar de magnesio o de zinc hasta el punto final con NET o calmadita.

Las titulaciones por retroceso también son útiles cuando las muestras contienen aniones que pueden formar precipitados poco solubles con el analito en las condiciones requeridas para la



formación adecuada del complejo. En este caso, el exceso de EDTA evita la formación de precipitados.

APLICACIONES DE LAS TITULACIONES CON EDTA

Las titulaciones complejométricas con EDTA se han empleado para la determinación de prácticamente todos los cationes metálicos, con excepción de los iones de metales alcalinos. Como el EDTA forma complejos con la mayoría de los cationes, a primera vista podría parecer que el reactivo carece totalmente de selectividad. No obstante, regulando el pH se pueden controlar considerablemente las interferencias. Por ejemplo, en general es posible titular cationes trivalentes sin interferencia de las especies divalentes manteniendo el pH de la solución cercano a 1; a este pH, los quelatos divalentes menos estables no se forman de manera significativa, mientras que los iones trivalentes se complejan cuantitativamente.

Alguna veces es posible eliminar las interferencias de un catión en particular añadiendo un agente enmascarante conveniente, es decir, un ligando auxiliar que preferentemente forma complejos muy estables con laposible interferencia. Por ejemplo, el ion cianuro se emplea a menudo como agente enmascarante para permitir la titulación de iones calcio y magnesio en presencia de otros iones como cadmio, cobalto, cobre, níquel, y zinc. Todos estos iones forman complejos de cianuro lo bastante estables para impedir su reacción con el EDTA

DETERMINACIÓN DE LA DUREZA DEL AGUA

La dureza del agua se ha definido como la capacidad de los cationes presentes en el agua para desplazar a los iones sodio o potasio de los jabones y formar productos insolubles, que son causantes de las “costras” en las tuberías domésticas e industriales. El agua dura

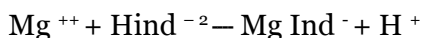


contiene iones calcio, magnesio y de metales pesados que forma precipitados con los jabones (pero no con los detergentes).

La determinación de la dureza es una prueba analítica que proporciona una medida de la calidad del agua potable para uso doméstico e industrial. La prueba es de suma importancia para la industria porque el calentamiento de agua dura precipita el carbonato de calcio, principal responsable de la obstrucción de calderas y tuberías.

El método se basa en determinar el contenido de iones calcio y magnesio, mediante una valoración con una solución de EDTA, que se constituye en un agente formador de complejos, llamados quelatos. La solución que se va a titular se amortigua con una mezcla de amoníaco y cloruro de amonio para mantenerla a pH 10 en el curso de la titulación y como indicador se utiliza negro de eriocromo T o calmadita (más estables que el NET). El indicador libre es azul, pero el complejo de magnesio que se forma al añadirlo a la solución es rojo.

El primer ión en reaccionar es el magnesio(II) que reacciona con el indicador negro de eriocromo T (NET), formando el color rojo vino característico

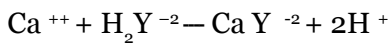
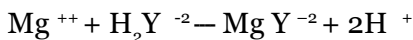


indicador color azul

complejo color rojo vino

Si el calcio(II) y el magnesio(II) están presentes en la misma muestra, los iones calcio y magnesio se titulan juntos. Al titular con el EDTA se combina con los iones calcio y luego el magnesio. A un pH ajustado de 10 con un buffer hidróxido de amonio – cloruro de amonio





Analito EDTA quelato

La reacción en el punto final se efectúa entre el EDTA y el complejo magnesio-negro de eriocromo T (el negro de eriocromo T reacciona preferentemente con el magnesio y no con el calcio) y el punto final es muy marcado. Si se va a determinar únicamente calcio empleando como indicador negro de eriocromo T, es necesario añadir una pequeña cantidad de magnesio, así se forma un sistema indicador Mg-NET que producirá un buen punto final , este está está dado cuando el NET cambia de color rojo vino en azulino.



Rojo vino azulino

Para que el jabón pueda ejercer su acción limpiadora ante debe consumirse una cantidad suficiente de el en la reacción con todo el Ca^{2+} y el Mg^{2+} . No se considera que el agua dura sea nociva para el consumo humano. Es beneficio para el riego, porque los iones alcalinotérreos tienden (agregar) las partículas coloidales del suelo, lo que incrementa la permeabilidad de este al agua.

Par medir la dureza total, la muestra se trata con ácido ascórbico (o hidroxilamina) para reducir el Fe^{3+} a Fe^{2+} , y con cianuro para enmascarar Ferroso, Cobre y varios otros iones metálicos secundarios. La titulación con EDTA a pH 10 Lo que se consigue con el tampón amoniacal nos permite determinar la concentración total de Ca^{2+} y Mg^{2+} . La concentración de Ca^{2+} puede determinarse por separado si la titulación se realiza a pH 13 sin amoníaco. A este pH, el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ precipita y es inaccesible a EDTA.



La dureza puede ser temporal cuando se debe a la presencia de bicarbonatos y se elimina por ebullición, la dureza permanente se debe a la presencia de cloruros y sulfatos alcalinotérreos y partículas finas de carbonato que quedan en solución al eliminar los bicarbonatos. La dureza total se debe a la dureza temporal y la dureza permanente.

Ejemplo

Se preparó una solución de EDTA disolviendo 3.8530g de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ puro y seco, en suficiente agua hasta dar 1 litro. Calcular la concentración molar, dado que el soluto tenía un exceso de humedad de 0.3 %

- Peso de EDTA anhidro
$$\frac{3.85\text{g reactivo} \times (100 - 0.3) \text{ EDTA}}{100 \text{ g reactivo}} = 3.83845\text{g EDTA}$$
- Concentración molar
$$\frac{3.83845\text{g EDTA} \times 1\text{mol EDTA}}{372.24\text{g EDTA}} = 0.0103\text{mol/L}$$

Ejemplo

En una valoración del EDTA disódico se pesa 0.2500 g del reactivo patrón CaCO_3 que debidamente tratado se diluye a 250 ml. Un volumen medido de 25 ml de la solución se titula con la solución de EDTA teniéndose un gasto de 24.5 ml.

Se analiza la dureza del agua y se mide 100.0 ml de muestra la que debidamente acondicionada se titula con la solución de EDTA dando un gasto de 10 ml. Calcular la dureza del agua reportando el resultado como ppm de CaCO_3 .



Cálculo del peso de CaCO_3 en la alícuota

$$\frac{0.2500\text{g CaCO}_3 \times 25\text{ml}}{250\text{ ml}} = 0.0250\text{g}$$

Cálculo de la molaridad

$$\frac{0.02500\text{g CaCO}_3 \times 1\text{mmol EDTA}}{24.5\text{ ml EDTA}} = 0.01019\text{ mmol/ ml}$$

$$\frac{0.10008\text{g CaCO}_3}{0.10008\text{g CaCO}_3}$$

Determinación de la dureza

$$= \frac{10\text{ ml}_{\text{EDTA}} \times 0.01019\text{ mmol EDTA/ ml} \times 100.08\text{ mg CaCO}_3/\text{mmol}_{\text{EDTA}} \times 100\text{ml}}{100\text{ ml muestra} \times 1\text{ L}}$$

$$100\text{ ml muestra} \times 1\text{ L}$$

$$\text{mg/L CaCO}_3 = 101.9815$$



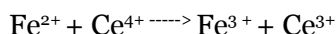


CAPÍTULO X

VOLUMETRÍA POR ÓXIDO REDUCCIÓN

FUNDAMENTO

Una titulación redox se basa en una reacción de óxido reducción entre el analito y el titulante. Por ejemplo en la reacción de titulación siguiente :



Ion hierro(II) ión cerio(IV) Ion hierro (III) Ion cerio (III)

analito titulante productos

En esta reacción el Fe^{+2} transfiere un electrón al Ce^{+4} para formar iones Ce^{+3} y Fe^{+3} . Una sustancia, como el Ce^{+4} , que acepta electrones durante el transcurso de una reacción, se denomina agente oxidante o un oxidante. Un agente reductor, o reductor es una especie, como el Fe^{+2} , que cede fácilmente electrones a otra especie. En la reacción se dice que el Ce^{+4} ha oxidado al Fe^{+2} , de manera similar, el Fe^{+2} ha reducido al Ce^{+4} .

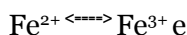
Un proceso que da lugar a una transferencia de electrones de un reactivo a otro se llama proceso de óxido - reducción o redox. La oxidación es el proceso en que un átomo, ión o molécula pierde uno o más electrones ; y una reducción implica ganancia de uno o más electrones. No existen electrones libres en los sistemas químicos ordinarios y la pérdida de electrones de otra especie.

Un agente reductor es una sustancia que pierde uno o más electrones y en este proceso se oxida ; un agente oxidante gana uno o más electrones y con ello se reduce ; de otra forma, un agente oxidante se combina con electrones y por esto se reduce, mientras

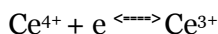


que un agente reductor provee electrones. Una reacción de oxidoreducción siempre involucra dos sistemas o reacciones parciales, una que proporciona los electrones y el otro que se combina con ellos. En la oxidación del hierro con el ión cérico, tenemos las dos reacciones parciales o semireacciones :

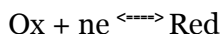
Semirreacción de oxidación de Fe^{+2} :



Semirreacción de reducción de Ce^{+4} :



Estas reacciones son reversibles y en forma general puede representarse de la siguiente manera :



Donde :

Ox : forma oxidada

red : forma reducida

n e : número de electrones implicados en la Semireacción

El número de oxidación o estado de oxidación, es un medio para llevar un registro del número de electrones asociados formalmente a un elemento en particular. Con el número de oxidación se busca señalar cuantos electrones son donados o ganados por un átomo neutro, cuando este forma un compuesto. Para determinar el número de oxidación se debe tener en cuenta las siguientes reglas :

4. El número de oxidación de un elemento es igual a cero.
5. El número de oxidación de "H" es casi siempre +1 ; excepto en los hidruros metálicos en los cuales su valor es -1.



6. El número de oxidación del oxígeno, es casi siempre -2. Las únicas excepciones son los peróxidos, en los que existe una unión entre dos átomos de oxígeno y cada uno tiene un número de oxidación igual a -1. En el oxígeno gaseoso, el número de oxidación del oxígeno es igual a 0.

La suma de los números de oxidación de cada átomo en una molécula debe ser igual a la carga de esta última. Por ejemplo en el agua (H_2O) se tiene:

$$\begin{array}{rcl} 2 \text{ hidrógeno} & = & 2 (+1) = +2 \\ 1 \text{ oxígeno} & = & \underline{-2} \\ \text{carga neta} & & 0 \end{array}$$

INDICADORES EN LAS VALORACIONES REDOX

El punto de equivalencia de una volumetría de oxidoreducción viene caracterizado por una variación marcada del potencial redox del sistema. Existen varias formas para poder detectar el punto final en este tipo de valoración.

Cuando el titulante es de color fuerte, dicho color puede emplearse para determinar el punto final ; es decir la solución valorante se torna autoindicadora. Ejemplo : las soluciones de permanganato.

Otros métodos emplean indicadores específicos que son sustancias que reaccionan de un modo específico con uno de los participantes en la valoración, produciendo una modificación del color de la solución que se titula. Ejemplo : el indicador almidón, que se utiliza en los métodos que emplean yodoproduce un color azul intenso con el yodo

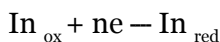


INDICADORES REDOX

Los indicadores redox son indicadores químicos, son colorantes de colores vivos, que son agentes reductores u oxidantes débiles y pueden oxidarse o reducirse. Los colores de la forma oxidada y reducida son distintos ; el estado de oxidación del indicador y por tanto su color dependerán del potencial de la solución. Un indicador comúnmente empleado es la ferroína, cuyo cambio de color es de azul pálido (casi incoloro) a rojo.

El color del indicador cambia a un valor determinado de intervalo de potencial. Los verdaderos indicadores redox experimentan cambios de color con las variaciones en el potencial de electrodo del sistema sin importar la naturaleza del analito o del titulante.

La semirreacción que determina el cambio en el color de un típico indicador redox puede expresarse como:



Para que pueda apreciarse un cambio de color de la forma oxidada del indicador a su forma reducida, es necesario que la proporción de concentraciones de las dos formas varíe unas 100 veces, en otras palabras, podrá observarse un cambio de color cuando relación es:

$$\frac{[\text{In}_{\text{red}}]}{[\text{In}_{\text{ox}}]} \leq 10$$

Se transforme en

$$\frac{[\text{In}_{\text{red}}]}{[\text{In}_{\text{ox}}]} \geq 10$$

Para encontrar el cambio de potencial necesario para que el indicador general cambie totalmente de color, se sustituyen en la ecuación de Nernst de acuerdo a:



$$E = E^{\circ} \text{In}_{\text{ox}} / \text{In}_{\text{red}} - \frac{0.0592}{n} \log \left[\frac{\text{In}_{\text{red}}}{[\text{In}_{\text{ox}}]} \right]$$

Donde E es un potencial en voltios, E° es el potencial normal, y n es el número de electrones. Esta ecuación indica que un indicador redox típico exhibe un cambio de color apreciable cuando el titulante provoca un cambio en el potencial del sistema.

ALGUNOS INDICADORES REDOX

INDICADOR	COLOR OXIDADO	COLOR REDUCIDO	POTENCIAL E EN VOLTIOS	CONDICIONES
COMPLEJO 1,10 FE ⁺² -	AZUL	ROJO	+ 1.11	1 M H ₂ SO ₄
FENANTROLINA	PÁLIDO	INCOLORO	+0.76	ÁCIDO DILUIDO
DIFENIL AMINA	VIOLETA	INCOLORO	+0.53	ÁCIDO DILUIDO
AZUL DE METILENO	AZUL			

PERMANGANOMETRÍA

FUNDAMENTO

El método permanganométrico se basa en las reacciones de oxidación de reductores (analito) por el ión permanganato (solución titulante), que es una solución fuertemente oxidante y de intenso color púrpura o violeta. Para que una solución de cualquier sustancia cumpla la función de oxidante, el oxidante por utilizar debe cumplir varios requisitos :

- El oxidante empleado como solución valorante ha de ser lo bastante fuerte para que la reacción con el analito que se valora sea prácticamente completa.
- La sustancia que sirve como oxidante, y que actúa sobre otra que presenta un carácter reductor, debe presentar una diferencia de



por lo menos 0.2 de voltio más positivo que el potencial normal de la semireacción correspondiente a la sustancia que se valora.

- El oxidante debe reaccionar únicamente con el analito (reductor).
- El oxidante ha de reaccionar rápidamente con la sustancia que se va a determinar (analito).

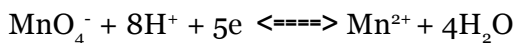
PERMANGANATO DE POTASIO

El permanganato de potasio es probablemente el reactivo volumétrico oxidante más utilizado debido a que es un oxidante muy enérgico, autoindicador y cuyo precio es moderado. Las desventajas que presenta su uso, es que fácilmente reacciona con el ión cloruro representando una seria limitación, pues el ácido clorhídrico es un disolvente de uso general y cómodo. Otra desventaja es que reacciona con una multiplicidad de productos posibles de reducción del permanganato y también la limitada estabilidad que presenta.

El permanganato participa en varias reacciones químicas, ya que el manganeso puede existir en los estados de oxidación estables, sin embargo, en la mayoría de las valoraciones de óxido reducción, los estados de oxidación importantes de este elemento son manganeso (VII), y manganeso (II). Además, presenta estados de oxidación de +3, +4, y +6.

REACCIONES DEL IÓN PERMANGANATO

El permanganato de potasio actúa en diferentes medios. En soluciones fuertemente ácidas de 0.1 N o mayor ($\text{pH} \leq 1$), se reduce a Mn^{2+} , incoloro ; de acuerdo a la siguiente reacción.



Permanganato

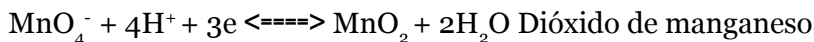
Ion manganeso



Esta es la reacción más empleada del permanganato. El peso equivalente es igual a un quinto del mol :

$$PE = \frac{PM}{n} = \frac{158.03}{5} = 31.606g/eq$$

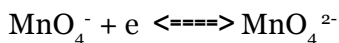
En soluciones neutras o débilmente alcalina o ácida (pH 2 a 12) , el producto de la reacción es el MnO_2 (color castaño o pardo)



Su peso equivalente es igual a :

$$PE = \frac{158.03}{3} = 52.68gr/eq$$

En soluciones fuertemente alcalinas de concentración mayor que 1M de iones hidróxido (pH = 12) , se produce el ión manganato de color verde :



Ion manganato

$$PE = \frac{158.03}{1} = 158.03g/eq$$

Las oxidaciones con permanganato en medio alcalino han demostrado ser útiles para la determinación de una serie de compuestos orgánicos. Para preparar una solución de permanganato de potasio debe tenerse en cuenta estas reacciones en la que participa para saber cuanto del reactivo se requiere para preparar dicha solución. La reacción más común, sucede en solución muy ácida. El permanganato reacciona rápidamente con muchos agentes reductores de acuerdo con la reacción en medio fuertemente ácido,

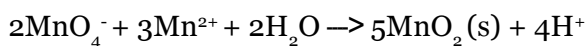


pero algunas de ellas requieren calentamiento o el uso de un catalizador para aumentar la velocidad de la reacción.

PUNTO FINAL

Una de las propiedades más evidentes del permanganato de potasio es su intenso color púrpura, que sirve directamente como su propio indicador en las volumetrías; es decir, es un reactivo **autoindicador**. Cantidades tan pequeñas como 0.01 o 0.02 ml de una solución 0.02 M le dan un color perceptible a 100 ml de agua. Para soluciones de permanganato muy diluidas, se obtiene un punto final mas definido empleando un indicador redox, como el ácido difenilaminosulfónico.

El punto final no es permanente debido a que la coloración gradualmente se desvanece hasta dar una solución incolora. Esta decoloración se debe al hecho de que el exceso de ión permanganato reacciona con la cantidad relativamente grande de ión manganeso (II) formado durante la valoración :

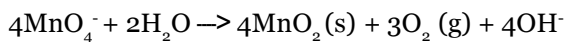


ESTABILIDAD DE LAS SOLUCIONES DE PERMANGANATO DE POTASIO

El permanganato de potasio no es un reactivo patrón primario, es difícil obtenerlo perfectamente puro y libre de dióxido de manganeso que afecta su estabilidad y no se puede preparar una solución valorada de permanganato a partir de una porción pesada con precisión.

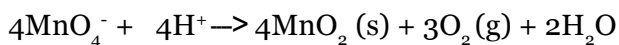
Las soluciones acuosas de permanganato no son completamente estables a causa de la tendencia de este ión a oxidar el agua en una reacción lenta





Además, el agua destilada utilizada para preparar el reactivo, se halla impurificada frecuentemente con pequeñas partículas de polvo, de materia orgánica y de otras sustancias oxidables que alterarán la concentración del permanganato al reaccionar, dando dióxido de manganeso.

Las soluciones ácidas de permanganato son aún menos estables porque el ácido permangánico se descompone de la siguiente manera :



Experimentalmente se ha visto que la descomposición es catalizada por la materia orgánica, la luz, el calor, los ácidos y las bases, el ión manganeso (II) y el dióxido de manganeso. Para obtener un reactivo volumétrico estable, es necesario, minimizar la influencia de todos estos efectos catalizadores.

A fin de que la solución de permanganato sea suficientemente estable y su concentración no se modifique, es indispensable eliminar el precipitado dióxido de manganeso que se encontraba como impurezas y lo que se ha formado como resultado de oxidación con el permanganato de sustancias orgánicas y otros factores. Antes de la eliminación del dióxido hay que dejar transcurrir el tiempo suficiente para la oxidación completa de las impurezas del agua, aunque este proceso se acelera hirviendo la solución una hora.

La filtración se efectúa utilizando crisoles de vidrio sintetizado de porosidad fina o por un crisol de Gooch con lecho de amianto. Para la filtración no puede emplearse papel de filtro, pues este reacciona con el permanganato dando el indeseable dióxido de manganeso.



Las soluciones de permanganato se deben guardar en recipientes de color oscuro, con tapón esmerilado y en la oscuridad. Debe evitarse el contacto con tapones de goma y corcho, debido a que el permanganato oxida a estos materiales.

Ejercicio

Calcular que peso del reactivo permanganato de potasio se debe tomar para preparar 2 litros de una solución 0.010 M (158.03 g / mol).

$$\text{Peso de KMnO}_4 = \frac{2\text{L} \times 0.010 \text{ mol}_{\text{KMnO}_4}}{\text{L}} \times \frac{158.03\text{g}_{\text{KMnO}_4}}{\text{mol}_{\text{KMnO}_4}} = 3.16 \text{ 06g}$$

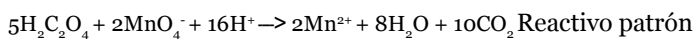
VALORACIÓN CON OXALATO DE SODIO

Para determinar la concentración exacta de permanganato, se han propuesto varias sustancias patrón primario. Las sustancias más convenientes son el oxalato de sodio, ácido oxálico, alambre de hierro electrolítico puro, u óxido arsenioso; que deben ser puros y corresponder rigurosamente a sus fórmulas.

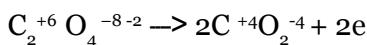
De esta sustancias, el oxalato es la que se considera de más valor. El oxalato de sodio presenta una pureza del 99.9 al 99.95%, es pura y anhidra, es estable al secado, no es higroscópico ; ni se modifica durante su conservación, y se disuelve y acidifica en ácido sulfúrico 1 M, y se titula en caliente. El ácido oxálico se purifica con mayor dificultad que el oxalato de sodio ; este ácido tampoco es higroscópico, contiene agua de cristalización y a diferencia del oxalato de sodio puede eflorescer.

En soluciones ácidas, el ión oxalato se convierte en el ácido sin disociar y es oxidado a dióxido de carbono con el permanganato de acuerdo a la siguiente reacción:





Los iones oxalato se oxidan según el siguiente esquema :



Por consiguiente, los equivalentes gramos de oxalato de sodio y de ácido oxálico, son respectivamente iguales a :

$$\text{PE} = \frac{134.00}{2} = 67.00\text{gr/eq}$$

$$\text{PE} = \frac{126.06}{2} = 63.03\text{gr/eq}$$

Esta es una reacción de mecanismo complejo, que transcurre solo lentamente a temperatura ambiente. Incluso a temperaturas elevadas, la reacción es lenta a menos que se catalice por iones manganeso (II). Así al principio de la valoración con permanganato, se necesitan varios segundos para decolorar la solución caliente del oxalato, posteriormente cuando la concentración de ión manganeso (II) se ha hecho ya apreciable, la decoloración es muy rápida, es decir ; es un efecto de autocatálisis. La autocatálisis es un tipo de catálisis en la que el producto de una reacción cataliza a la misma reacción. Este fenómeno es el origen de que la velocidad de la reacción aumente con el tiempo.

En las valoraciones con permanganato se debe tener presente para medir el volumen, tomar la superficie del líquido como punto de referencia, no dejar las soluciones de permanganato más tiempo que el estrictamente necesario y la adición del titulante no debe ser demasiado rápida.

Es importante observar y tener en cuenta ciertas reglas y precauciones en el proceso de valoración del permanganato:



- a) El oxalato debe valorarse en seguida después de disolverlo
- b) La disolución debe ser de 1 a 1.5 N en ácido sulfúrico
- c) La solución de oxalato debe calentarse a 80 – 90 °C
- d) En presencia de aire, parte del oxalato pasa a ácido percarbónico $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_6$ que se descompone en dióxido de carbono y peróxido de hidrógeno. Aunque el peróxido de hidrógeno y el oxalato tienen la misma equivalencia respecto al permanganato, deben evitarse las sacudidas a la agitación demasiado enérgica para evitar pérdidas de peróxido de hidrógeno descompuesto por desproporción.
- e) La solución de permanganato debe añadirse directamente a la disolución que se valora, no resbalando por las paredes del vaso en que se efectúa la valoración. Es esta una precaución general a observar en todas las valoraciones con permanganato..
- f) Lse titula hasta que un color rosa persista durante unos 30 segundos.

Ejercicio

En la valoración de una solución de permanganato se necesito 33.31 ml de dicha solución para titular una muestra de 0.1278 g de estándar primario $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (134 g/ mol). ¿Cuál es la molaridad del reactivo?

$$\text{Mmol de oxalato} = 0.1278\text{g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times \frac{1 \text{ mmol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{0.13400 \text{ g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0.95373 \text{ mmol Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

De acuerdo a la reacción de valoración se tiene la relación estequiométrica:

$$\frac{\text{Relación} = 2 \text{ mmoles KMnO}_4}{5 \text{ mmoles Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$$



$$\text{Molaridad} = 0.95373 \text{ mmol}_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times \frac{2 \text{ mmol}_{\text{KMnO}_4}}{5 \text{ mmol}_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}} \times \frac{1}{33.31 \text{ ml}_{\text{KMnO}_4}}$$

$$\text{Molaridad} = 0.01145 \text{ M}$$

APLICACIONES PERMANGANOMÉTRICAS

En medio ácido, el método permanganométrico presenta múltiples aplicaciones que se señalan en la siguiente tabla :

ESPECIE	SEMIRREACCIÓN
Fe^{+2}	$\text{Fe}^{+2} \text{ ----> Fe}^{+3} + \text{e}$
H_2O_2	$\text{H}_2\text{O}_2 \text{ ----> O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$
Br^-	$2\text{Br}^- \text{ ----> Br}_2 + 2\text{e}$
Sn^{+2}	$\text{Sn}^{+2} \text{ ----> Sn}^{+4} + 2\text{e}$
HNO_2	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \text{ ----> NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}$
Mg, Ca	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ ----> 2CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
Zn, Co	
La, Ba	
Sr, Ce	
Ag, Pb	

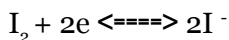
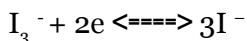
Además de su uso como un reactivo analítico, genralmente en forma de su sal de potasio, el permanganato es muy útil como agente oxidante en síntesis oprgánica. Se utiliza como agente decolorante con grasas, aceites, algodón, seda y otras fibras,; también se ha utilizado como antiséptico y antiinfeccioso, como componente de equipos de supervivencia, para destruir materia orgánica en



estanques para peces, en la fabricación de tableros para instalaciones eléctricas.

MÉTODOS CON YODO

Un gran número de métodos volumétricos de análisis están basados en la semireacción siguiente:



Estos métodos se basan en reacciones del yodo. Cuando un analito reductor se titula directamente con yodo (para formar I^-), el método se denomina yodimetría. En la yodometría, un analito oxidante se añade a un exceso de I^- para formar yodo, que se titula después con una solución de tiosulfato patrón. La forma del yodo utilizada como reactivo titulante o producida por una reacción con el analito es I_3^- , no I_2 .

Estos métodos se dividen en dos grupos:

MÉTODOS YODOMÉTRICOS

Consisten en la valoración del yodo que se libera por acción del yoduro agregado en exceso, este yodo liberado se titula con una solución estandar de tiosulfato de sodio. El yoduro es un reductor moderadamente fuerte que se utiliza en el análisis de oxidantes, en estos métodos, un analito oxidante se añade a un exceso de yoduro para formar yodo, que se titula después con una solución de tiosulfato de sodio; es decir, es la titulación de yodo producido por una reacción química



Muchos de los agentes oxidantes fuertes pueden convertir cuantitativamente ión yoduro en yodo libre, el cual, en presencia de yoduro en exceso forma ión triyoduro.

La falta de un buen método de detección del punto final hace impracticable la volumetría de dichas sustancias oxidantes con soluciones valoradas de yoduro. Esto determina el uso de los métodos indirectos o yodométricos

Las etapas por las que pasa un análisis yodométrico son las siguientes:

1.- FORMACIÓN DE YODO

Consiste en reducir la sustancia oxidante con un exceso moderado de yoduro de potasio, que no necesita ser medido ; como consecuencia de esta reacción se libera yodo. Existe una relación estequiométrica entre la cantidad inicial de oxidante y la cantidad de triyoduro o yodo producida ; es decir, son equivalentes. La reducción del analito produce una cantidad estequiométrica equivalente de yodo, el yodo liberado se titula con una solución patrón de tiosulfato de sodio, que es uno de los pocos agentes reductores estables a la oxidación.

Su reacción fundamental es:

agente oxidante + yoduro + ácido ----> agente reducido + yodo o triyoduro

ejemplo:

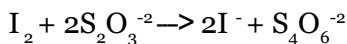


Agua oxigenada yodo liberado



2.- TITULACIÓN DE YODO

El yodo liberado se valora con una solución tipo de tiosulfato de sodio. Esto proporciona datos de los cuales se puede calcular la concentración o cantidad del analito o sustancia oxidante ; como la cantidad de yodo liberado es equivalente al analito, los cálculos volumétricos se realizan en función del analito.



Yodo liberado tiosulfato yoduro ion tetrationato

DETERMINACIÓN DEL PUNTO FINAL

En los métodos yodométricos es fácil detectar el punto final debido a que estos métodos presentan como característica la desaparición del yodo que se valora. Los métodos para poder percibir el punto final son los siguientes:

1.- YODO COMO AUTOINDICADOR

Este método opera cuando los otros componentes de las soluciones reaccionantes son incoloros, el punto final se señala cuando desaparece la última cantidad perceptible de yodo, la desaparición del color amarillo del yodo es de por sí una manera muy sensible para localizar el punto final de la valoración.

El ión triyoduro, que es la forma predominante de yodo en medios de yoduro acuosos, tiene color pardo amarillento. Se puede percibir visualmente una concentración tan pequeña como de 5×10^{-6} M.

2.- COLOR EN DISOLVENTES ORGÁNICOS

El yodo molecular se disuelve en tetracloruro de carbono, cloroformo, y benceno presentando color rojo violeta. . La mayor parte de yodo presente en la solución, pasa al agitar a la capa orgánica



y le comunica el color rojo violeta. El punto final de la titulación es cuando desaparece el color rojo violeta.

Mediante este método puede detectarse concentraciones del orden de 10^{-6} N. Se suele emplear cuando se utilizan en las valoraciones soluciones muy diluidas, o en los casos en que las condiciones de trabajo impiden la utilización de almidón especialmente en medios fuertemente ácidos.

3.- ALMIDÓN

El indicador más utilizado es la suspensión acuosa de almidón, que comunica un intenso color azul a las soluciones que contienen trazas de yodo, el punto final se manifiesta cuando el color azul de la solución desaparece. El color azul intenso del complejo yodo-almidón funciona como una prueba muy sensible para el yodo, la sensibilidad es mayor en soluciones ligeramente ácidas y en presencia de iones yoduro que sus soluciones neutras

cuando se calientan en agua gránulos de almidón, estos se rompen y originan diversos productos de descomposición, entre ellos Beta amilosa, uno de los componentes del almidón. No se conoce el mecanismo exacto de la formación de estos complejos coloridos, aunque se piensa que las moléculas de yodo se retienen en la superficie del β -amilosa. Otro de los componentes, la alfa - amilosa, es indeseable porque produce una coloración roja con el yodo que no tiene un comportamiento reversible, aunque este componente es eliminado en el llamado almidón soluble del comercio.

Como indicador se emplea el almidón de papa y de arroz, que contiene grandes cantidades del B-amilosa y de a-amilosa. El almidón de maíz no es adecuado; a causa de su elevado contenido en



a-amilosa. El indicador almidón es visible aún con una concentración de yodo muy baja (2×10^{-7} M).

PRECAUCIONES EN EL USO DEL ALMIDÓN

1.- El indicador almidón ha de emplearse sólo a temperatura ambiente.

2.- La solución de almidón debe guardarse de manera que se evite la exposición indebida al aire y toda fuente de bacterias porque promueven la descomposición del almidón. Los productos de descomposición consumen yodo, así como también interfieren con las propiedades indicadoras.

Para evitar ello se añaden sustancias conservadoras que inhiben el desarrollo de las bacterias tales como ácido salicílico, yoduro mercúrico, timol o glicerol.

3.- Se recomienda emplear soluciones de almidón de reciente preparación.

4.- El almidón adicionado a soluciones que contengan concentraciones elevadas de yodo, se descompone rápidamente en productos cuyas propiedades indicadoras no son completamente reversibles, porque grandes cantidades de yodo causan coagulación de la suspensión de almidón y promueven la descomposición de esta sustancia. Adicionalmente de no hacerse de esta forma, parte de yodo tiende a permanecer unido a las partículas de almidón después de que se ha alcanzado el punto de equivalencia.

5.- La solución de almidón no se agregará hasta no llegar exactamente antes del punto final de la valoración, lo cual se aprecia por el color débil de la solución.



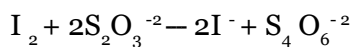
6.- El almidón no puede utilizarse como indicador en solución fuertemente ácida, porque promueve la descomposición del almidón por una reacción de hidrólisis.

7.- El complejo almidón – yodo es muy sensible a la temperatura. A 50 ° C, el color es diez veces menos intenso que a 25 ° C. Los solventes orgánicos también reducen la afinidad del yodo por el almidón.

La sensibilidad del indicador disminuye también con algunos reactivos orgánicos como los alcoholes metílicos y etílico.

TIOSULFATO DE SODIO

El tiosulfato de sodio pentahidratado ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 248.20\text{g.}$) no suele considerarse como sustancia estándar primario por la tendencia de esta sal a eflorescer o perder parte de su agua de cristalización, aunque se puede obtener un tiosulfato de pureza suficiente para la preparación directa recristalizando la sal comercial. El tiosulfato de sodio es un agente reductor moderado que se emplea ampliamente para la determinación de agentes oxidantes mediante un procedimiento indirecto que utiliza yodo como intermediario, es el titulante casi universal para el yodo. En soluciones ácidas o neutras, el yodo oxida el tiosulfato a tetratiónato de acuerdo con la siguiente semirreacción:



Tiosulfato tetratiónato

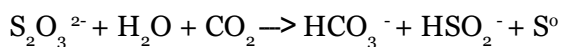
En general, sin embargo, se considera excesiva la complicación de este procedimiento más cómodo y simple preparar una solución de la concentración aproximadamente deseada y estandarizarla frente a



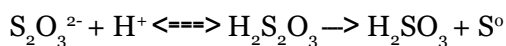
una sustancia que sea estándar primario o frente a una solución de yodo normalizada.

Las soluciones de tiosulfato son influidas en su estabilidad por los siguientes factores:

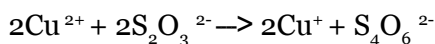
1.- El dióxido de carbono disuelto en el agua (ácido carbónico) puede ser suficiente para originar una descomposición incipiente en azufre, bisulfito; además, ciertas bacterias actúan sobre el tiosulfato y dan lugar a soluciones turbias.



2.- El pH de la solución ($\text{pH} < 5$) descompone al tiosulfato



3.- La presencia de ciertas impurezas de metales pesados, en presencia de oxígeno atmosférica, causan oxidación gradual del tiosulfato de sodio.



4.- Muchas otras variables afectan también a la estabilidad de las soluciones de tiosulfato. La exposición a la luz solar, así como la presencia de oxígeno atmosférico, hacen aumentar la velocidad de descomposición, esta velocidad es tanto mayor cuanto más diluidas son las soluciones.



5.- Experimentalmente se ha visto que la estabilidad de las soluciones de tiosulfato es máxima en el campo de pH entre 9 y 10 ; aunque en general un pH igual a 7 es ya suficiente.



La causa mas importante de la inestabilidad de las soluciones de tiosulfato neutras o ligeramente alcalinas es que ciertas bacterias metabolizan el ión tiosulfato a iones sulfito y sulfato, así como azufre elemental. Para reducir este problema las soluciones patrón del reactivo deben prepararse en condiciones adecuadas de esterilidad, la actividad bacteriana parece ser mínima cuando el pH está entre 9 y 10, lo cual explica, por lo menos en parte, la mayor estabilidad del reactivo en soluciones ligeramente básicas.

Se recomienda frecuentemente agregar a las soluciones de este reactivo una pequeña cantidad de un bactericida, como cloroformo, benzoato de sodio, el carbonato de sodio, el bórax o el hidrogenofostato disódico, como medio de conservarlas.

6.- La conversión cuantitativa del ion tetrionato, necesita que el pH sea menor de 7. Si se tienen que titular soluciones muy ácidas, se debe evitar la oxidación por aire del exceso de yoduro, protegiendo la solución con un gas inerte, como dióxido de carbono o nitrógeno.

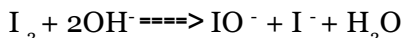
CONDICIONES QUE SE DEBEN REUNIR PARA REALIZAR DETERMINACIONES YODOMÉTRICAS

1.- Muchas reacciones yodométricas son reversibles e incompletas, debido a que potencial Yodo/yoduro no es grande. solo en condiciones adecuadas son prácticamente totales.

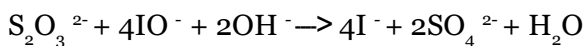
2.- El yodo es una sustancia volátil, por eso la titulación se realiza en frío. Esto es indispensable también porque con la elevación de la temperatura disminuye la sensibilidad del almidón como indicador. Si se calienta la solución de almidón, coloreada de azul por la adición de una gota de yodo, el color azul desaparece; al enfriarla, vuelve a aparecer.



3.- La titulación yodométrica no se puede efectuar en medio alcalino, puesto que el yodo reacciona con los álcalis.

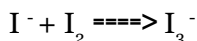


La presencia de hipoyodito es nociva, puesto que siendo un oxidante más fuerte que I_2 , oxida al tiosulfato parcialmente a sulfato.



Para evitar esta reacción es necesario que el pH de la solución no sea superior a 9.

4.- El yodo es difícilmente soluble en agua, por eso en las determinaciones yodométricas de oxidantes es indispensable emplear un apreciable exceso de yoduro. Esto contribuye a la disolución del yodo liberado durante la reacción, que forma con el yoduro un ión complejo inestable.

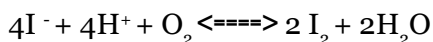


Ioduro yodo triyoduro

La forma del yodo utilizada como reactivo titulante o producida por una reacción con el analito es casi siempre I_3^- , no I_2 .

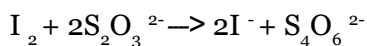
5.- La velocidad de la reacción entre el oxidante que se determina y los iones yoduro resulta generalmente insuficiente, por eso; la titulación del yodo liberado se debe empezar sólo cierto tiempo después de la adición del oxidante.

6.- La solución reaccionante se conserva en la oscuridad, puesto que en las soluciones ácidas la luz acelera la reacción secundaria de oxidación de iones yoduro a yodo con el oxígeno del aire.

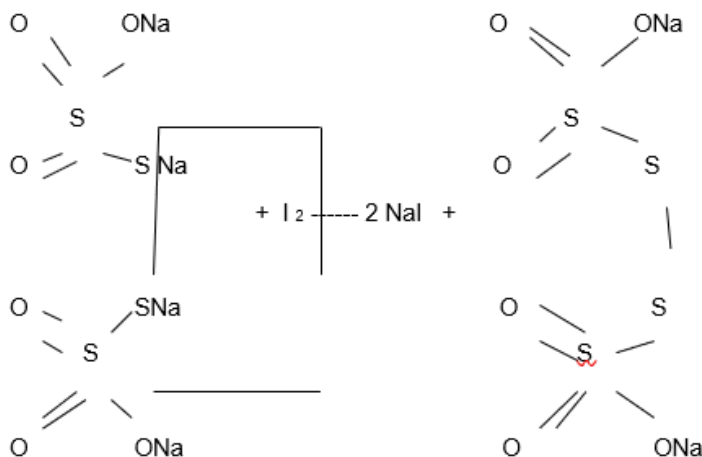


PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE TIOSULFATO DE SODIO

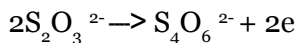
El tiosulfato de sodio es el titulante casi universal para el ión triyoduro. En soluciones neutras o ácidas, el yodo (o ión triyoduro) oxida al tiosulfato al ión tetrationato según la siguiente reacción :



La estructura de la reacción se puede representar así:



De la ecuación iónica parcial de oxidación se tiene que:



Se nota que dos iones tiosulfato se transforman en un ión tetrationato, por consiguiente ; dos iones tiosulfato ceden a la molécula yodo dos electrones.

Por lo tanto, el equivalente gramo del tiosulfato es:

$$\text{PE} = \frac{\text{PM}}{n} = \frac{2(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})}{2} = \frac{2(248.2)}{2}$$



$$PE = 248.2\text{gr/eq}$$

El equivalente gramo de tiosulfato de sodio es igual a $2\text{mol} / 2$, es decir, a 1 mol, ó a 248.2 gr. (de acuerdo con la fórmula $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

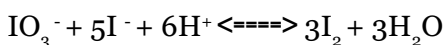
ESTANDARIZACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE TIOSULFATO

Se pueden utilizar varias sustancias como estándar primario para las soluciones de tiosulfato, pero lo más común es emplear un proceso yodométrico, un agente oxidante que liberará yodo a partir del yoduro.

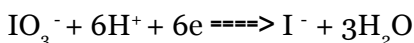
YODATO DE POTASIO

Es el patrón primario más utilizado, presenta una pureza del 99.9%, y la principal desventaja es que tiene bajo peso equivalente, lo que determina para una valoración tomar una cantidad mayor ; diluirla en un matríz aforado y tomar alícuotas.

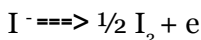
El sólido pesado se disuelve en agua y se trata con un exceso de yoduro de potasio en soluciones ligeramente ácidas, dando yodo:



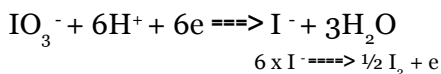
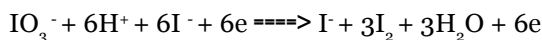
La semireacción de oxidación es:



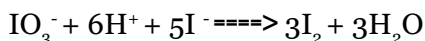
La semireacción de reducción es:



Sumando ambos miembros:



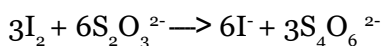
Simplificando se tiene la ecuación balanceada de titulación.



Para encontrar el peso equivalente del yodato de potasio se divide su peso molecular entre el número de electrones que consume en la reacción.

$$\text{PE} = \frac{214.02}{6} \cong 35.67\text{gr.}$$

El yodo liberado se valora con la solución de tiosulfato de sodio.



De la reacción anterior se tiene que el yodo liberado se titula de inmediato con la solución de tiosulfato. La estequiometría de la reacción es:



Ejemplo:

Se estandarizó una solución de tiosulfato de sodio disolviendo 0.1210 g de KIO₃ (214 g/mol), añadiendo un exceso de KI acidificando con ácido. El yodo liberado necesitó 41.64 ml de la solución de tiosulfato para decolorar el complejo de almidón – yodo. Calcular la normalidad y la molaridad de la solución de tiosulfato.



Normalidad

$$\frac{0.1210 \text{ g KIO}_3}{0.214 \text{ g KIO}_3} \times \frac{1 \text{ meq KIO}_3}{1 \text{ meq KIO}_3} \times \frac{1 \text{ meq Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{41.64 \text{ ml Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ ml}} \times 1 = 0.08147 \text{ meq}$$

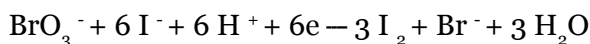
6

Molaridad

$$\frac{0.1210 \text{ g KIO}_3}{0.2140 \text{ g KIO}_3} \times \frac{1 \text{ mmol KIO}_3}{1 \text{ mmol KIO}_3} \times \frac{6 \text{ mmol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{41.64 \text{ ml Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ ml}} \times 1 = 0.08147 \text{ mmol}$$

BROMATO DE POTASIO

Se utiliza en la valoración de las soluciones de tiosulfato de sodio y tiene propiedades muy similares al yodato de potasio, con la ventaja de ser más barato. Tiene una pureza no inferior a 99.9 %: Se lo puede secar a 120-150 ° C y la solución es estable, reacciona con yoduro de potasio, en solución ácida, de acuerdo con la ecuación:



El equivalente gramo, como oxidante, es de 1/6 de mol:

$$\text{PE} = 167.02 \text{ g} / 6 = 27.84 \text{ g/ eq}$$

La reacción del bromato es mas bien lenta, pero la velocidad se puede incrementar aumentando la concentración de ion hidrógeno. Se acostumbra adicionar una pequeña cantidad de molibdato de amonio como catalizador.



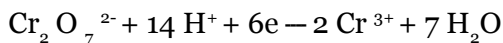
APLICACIONES YODOMÉTRICAS

Existen muchas aplicaciones de los procesos yodométricos en química analítica que se exponen en la siguiente tabla :

ANALITO	REACCIÓN					
Bromato	BrO_3^-	$+ 6\text{H}^+ + 6\text{I}^-$	----->	Br^-	$+ 3\text{I}_2$	$+ 3\text{H}_2\text{O}$
Bromo	Br_2	$+ 2\text{I}^-$	----->	2Br^-	$+ \text{I}_2$	
Clorato	ClO_3^-	$+ 6\text{H}^+ + 6\text{I}^-$	----->	Cl^-	$+ 3\text{I}_2$	$+ 3\text{H}_2\text{O}$
Cloro	Cl_2	$+ 2\text{I}^-$	----->	2Cl^-	$+ \text{I}_2$	
Cobre (II)	2Cu^{+2}	$+ 4\text{I}^-$	----->	2CuI	$+ \text{I}_2$	
Dicromato	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$	$+ 6\text{I}^- + 14\text{H}^+$	----->	2Cr^{+3}	$+ 3\text{I}_2$	$+ 7\text{H}_2\text{O}$
Nitrito	2HNO_2	$+ 2\text{I}^- + 2\text{H}^+$	----->	2NO	$+ \text{I}_2$	$+ 2\text{H}_2\text{O}$
Peróxido de	H_2O_2	$+ 2\text{H}^+ + 2\text{I}^-$	----->	I_2	$+ 2\text{H}_2\text{O}$	
Hidrógeno						

DICROMATOMETRÍA

En solución ácida, el ión dicromato (de color anaranjado) es un potente oxidante que se reduce al estado de ión Cr^{+3} , de acuerdo a la siguiente reacción:



Anaranjado verde

El dicromato no es tan fuerte como el permanganato de potasio, pero tiene las ventajas de ser barato, muy estable en solución y se encuentra disponible en forma suficientemente pura para preparar soluciones estándar pesándolo directamente. Con frecuencia se emplea como estándar primario para las soluciones de tiosulfato de sodio.

Este compuesto se puede obtener en el comercio con un alto grado de pureza, tiene un peso equivalente elevado, no es higroscópico y el

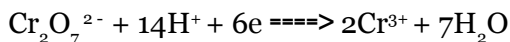


sólido y sus soluciones son muy estables, constituye un patrón primario ideal.

PREPARACIÓN DE SOLUCIONES DE DICROMATO

Para la mayoría de los fines, el dicromato de potasio grado reactivo es suficientemente puro para permitir la preparación de soluciones patrón, se seca el sólido a 150 °C antes de pesarlo.

En solución ácida el ión dicromato se reduce al estado de ión cromo (III) (color verde) de acuerdo a la siguiente semireacción:



El peso equivalente del dicromato de potasio es igual a :

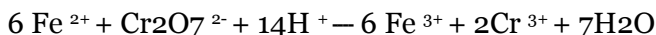
$$\text{PE} = \frac{\text{PM}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{6} = \frac{294.2}{6} = 49.03\text{gr/Eq}$$

El color anaranjado de una solución de dicromato no es bastante intenso para utilizarlo en la detección del punto final. El método requiere el uso de un reactivo indicador redox como la difenil amina, en lugar de este se utiliza el ácido difenilaminosulfónico en forma de sal de sodio o de bario. Este indicador se disuelve en agua mejor que la difenilamina y da un viraje muy brusco de incoloro a verde y de éste a rojo violáceo o de otra manera se señala que, la forma oxidada del indicador es de color violeta y la reducida es prácticamente incolora, por tanto, el cambio de color que se observa en una titulación es de verde, del cromo(III) al violeta.



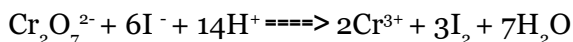
APLICACIONES DE LAS SOLUCIONES DE DICROMATO DE POTASIO

El uso de dicromato es para la valoración volumétrica del hierro (II) y se basa en la reacción:



Estas titulaciones se realiza en medio clorhídrico, ya que no hay dificultad con la oxidación del ión cloruro si la concentración es menor de 2 M.

Otra aplicación que presenta es que actúa como un reactivo patrón para valorar soluciones de tiosulfato de sodio en los métodos yodométricos. En soluciones ácidas, el dicromato oxida lentamente el yoduro a yodo, según la ecuación:



La reacción con el yoduro se realiza en ácido de 0.2 a 0.4 M y se completa en 5 o 10 minutos.

El peso equivalente del dicromato de potasio es igual a un sexto de su peso molecular o 49.03 g/ eq. El aire oxida el yoduro de potasio en forma apreciable cuando la concentración del ácido es mayor 0.4 M. Para obtener mejores resultados se añade al matraz de titulación un poco de bicarbonato de sodio o de hielo seco. El dióxido de carbono que se genera desplaza al aire, después de esto se deja reposar la mezcla hasta que la reacción termina.



MÉTODOS YODIMÉTRICOS

Son métodos directos de análisis que utilizan como reactivo valorante una solución de yodo y que permite analizar sustancias o analitos reductores fuertes, normalmente en soluciones neutras o débilmente ácidas.

El yodo es soluble en agua en la proporción de 0.001 moles/litro a la temperatura ambiente, pero es muy soluble en soluciones que contienen ión yoduro, presenta bajo poder oxidante, que solo le permite reaccionar con sustancias fácilmente oxidables, lo que determina una aplicación limitada. una desventaja que presentan las soluciones de yodo es su falta de estabilidad.

El ión triyoduro constituye la especie principal que existe en las soluciones de yodo, tanto en las utilizadas como reactivo valorante en los métodos directos e indirectos (por conveniencia en la representación de las ecuaciones, se escribe normalmente yodo (I_2) en lugar del ión complejo triyoduro (I_3^-).

PUNTO FINAL

En el método directo el punto final se determina en función del primer exceso del yodo que se utiliza como valorante. Igual que la yodometría existen varios métodos para determinar cuando termina la reacción de titulación.

1.- El yodo actúa como autoindicador donde la primera gota en exceso de solución de yodo comunica un color amarillo bien perceptible. Este método no es tan sensible.

2.- Una sensibilidad mayor se obtiene agregando un disolvente orgánico inmiscible con el agua (cloroformo, benceno, o tetracloruro



de carbono); la mayor parte del yodo presente, pasa al agitar a la capa orgánica y da color rojo violeta.

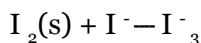
3.- Usando una suspensión acuosa de almidón, este se agrega al inicio de la valoración y en el punto final se visualiza un color azul intenso debido a la formación del complejo yodo - almidón.

SOLUCIÓN DE YODO

Las soluciones tipo de yodo para volumetría, se pueden preparar directamente a partir de las calidades comerciales del elemento. No obstante, es un poco volátil (incluso a la temperatura ambiente) y su pesada es dificultosa. El yodo se purifica mediante sublimación y se adiciona a una solución concentrada de yoduro de potasio, la cual se pesa antes y después de la adición del yodo.

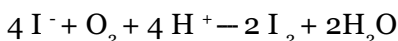
En general, es más sencillo, preparar la solución de yodo de concentración aproximada a la que se desee y proceder después a su valoración frente a alguna sustancia patrón primario. La técnica común de preparación consiste en disolver el sólido en unos mililitros de una solución de yoduro de potasio muy concentrada, y luego diluir con agua al volumen requerido. Antes de diluir, se tiene que haber disuelto completamente todo el yodo elemental, pues de lo contrario, la normalidad de la solución reactivo resultante irá aumentando lentamente de modo continuo a medida que el yodo sólido remanente vaya pasando a la solución.

El yodo es muy poco soluble en agua(0.001 M), para obtener soluciones que tengan concentraciones analíticas útiles, el yodo se disuelve en soluciones moderadamente concentradas de yoduro de potasio; en este medio, el yodo es razonablemente soluble:



Las soluciones de yodo se tienen que valorar con cierta frecuencia. La inestabilidad se debe a diversas causas como la volatilidad del yodo elemental, lo que puede provocar pérdidas apreciables y alteración de la concentración de la solución.

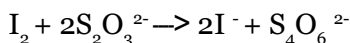
La oxidación del ion yoduro por el aire también ocasiona cambios en la molaridad de una solución de yodo. Esta reacción hace que aumente la molaridad de la solución de yodo. La oxidación por el aire se favorece con los ácidos, el calor y la luz.



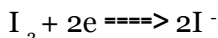
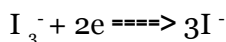
El yodo ataca lentamente los tapones de caucho, de corcho, el polvo y otros materiales orgánicos. La oxidación por el aire del yoduro presente en la solución es catalizada por la luz, el calor y los ácidos. Por ello es conveniente guardar la solución del reactivo en un sitio oscuro y fresco.

PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE YODO

De la siguiente ecuación:



Se tiene la semirreacción de reducción:



El peso equivalente de yodo es:

$$\text{PE} = \frac{(126.92)}{2} = 63.46 \text{ gr/eq}$$

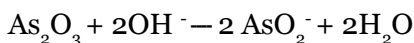


La cantidad necesaria de yodo se mezcla con un peso tres o cuatro veces superior de yoduro de potasio. Por ejemplo, para preparar una solución 0.1N de yodo se pesa 40 gr. de KI puro, se colocan en un vaso y se disuelven con agua destilada ; se agregan 12.7 gr. de yodo puro y se agita para conseguir una disolución completa. Se diluye a 1 litro y se deja en reposo por 2 ó 3 días antes de proceder a su valoración.

ESTANDARIZACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE YODO

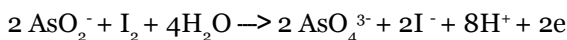
El único estándar primario adecuado para valorar el yodo es el óxido arsenioso (As_2O_3) que presenta una pureza de 99.9% y actúa como un buen patrón primario. Una cantidad pesada de este reactivo se disuelve con solución de hidróxido de sodio y se tampona con bicarbonato de sodio, se valora con el yodo por normalizar o factorizar utilizando como indicador el almidón, hasta la aparición de la primera tonalidad azul.

El reactivo patrón se disuelve con NaOH 1 N de acuerdo a la siguiente reacción:



Reactivo patrón arsenito

La reacción de valoración es la siguiente:



Arsenito solución yodo niato

Por tanto, el peso equivalente del arsenito de sodio es el siguiente:

$$\text{Peso equivalente} = \frac{\text{NaAsO}_2}{2} = \frac{129.92}{2} = 64.96\text{g/eq}$$



Con frecuencia, las soluciones de yodo se valoran frente a soluciones de tiosulfato de sodio que, a su vez, se valoraron frente a yodato de potasio o dicromato de potasio. Este método corresponde a una valoración del método del estándar secundario.

APLICACIONES DE LA YODIMETRÍA

Los agentes reductores pueden titularse directamente con el ion triyoduro patrón en presencia del indicador almidón. La aparición del intenso color azul del complejo yodo-almidón marca el punto final de la reacción. Una determinación común es el análisis de la vitamina C o ácido ascórbico, C6H8O6, que es oxidado fácilmente a ácido deshidroascórbico por acción del yodo

La siguiente tabla nos muestra las determinaciones más comunes en las que se emplea yodo como solución valorante :

APLICACIONES DE LA YODIMETRÍA

ANALITO	REACCIÓN					
Arsénico	H ₃ AsO ₃	+ H ₂ O	----->	H ₃ AsO ₄	+ 2H	+ 2e
Antimonio	H ₃ SbO ₃	+ H ₂ O	----->	H ₃ SbO ₄	+ 2H ⁺	+ 2e
Estaño	Sn ⁺²		----->	Sn ⁺⁴	+ 2e	
Ácido sulfhídrico	H ₂ S		----->	S + 2H ⁺	+ 2e	
Tiosulfato	2S ₂ O ₃ ⁻²	+ H ₂ O	----->	S ₄ O ₆ ⁻²	+ 2e	
Ácido ascórbico	C ₆ H ₈ O ₆		----->	C ₆ H ₆ O ₆	+ 2 H ⁺	+ 2 e

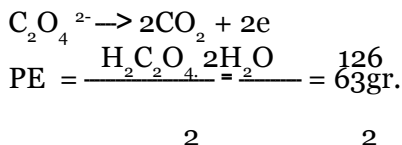
PROBLEMAS

1.- Se quiere utilizar como standard primario un reactivo de ácido oxálico dihidratado y para ello se pesa 0.2003 gr. de dicho reactivo. En la valoración se requiere de 29.30 ml. de una solución de permanganato de potasio cuyo título es 1 ml. de la solución valora



0.006023 gr. de fierro. Cuál es la pureza en forma porcentual que presenta el ácido ?

■ La semireacción de oxidación del ácido es:



■ Cálculo de la normalidad :

$$N = \frac{0.6023 \text{ gr. de Fe} \times 1 \text{ eq.} \times 31.606 \text{ gr. KMnO}_4 \times 1000 \text{ ml.}}{1 \text{ ml. KMnO}_4 \quad 31.606 \text{ gr.} \quad 55.85 \text{ gr. Fe} \quad 1 \text{ lt.}}$$

$$N = 0.1078 \text{ N}$$

■ Cálculo del % de Ácido Oxálico :

$$\% = \frac{29.3 \text{ ml.} \times 0.1078 \text{ meq./ml} \times 0.063 \text{ gr. ac/meq.}}{0.2003 \text{ gr.}} \times 100 \%$$

$$\% \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 99.34\%$$

2.- Cuántos gramos de cloro contiene 1 lt de agua de cloro si para la titulación del yodo por 25 ml. de la misma a partir de KI se ha utilizado 20.10 ml. de solución de tiosulfato de sodio 0.1100N ?

■ Cálculo del peso de cloro:

$$= 20.10 \text{ ml} \times 0.11 \text{ meq/ml} \times 0.03545 \text{ gr.Cl/1 meq} \times 1000 \text{ ml/25 ml.}$$

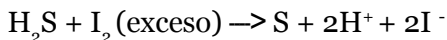
$$= 3.135 \text{ gr. de Cloro}$$

3.- Para determinar ácido sulfhídrico ; a 25 ml. de solución de esta sustancia se han agregado 50 ml de solución de yodo 0.0196 N y a continuación se ha titulado el exceso de yodo que no ha participado en la reacción con la solución de tiosulfato 0.02040 N de la que se ha

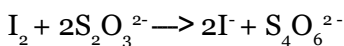


utilizado 11ml. Cuántos gramos de H_2S contiene un litro de la solución estudiada?

■ **Reacción de Titulación :**



■ **Reacción de Retrovaloración :**



■ **Cálculo del # meq de Yodo añadido :**

$$\# \text{ meq} = 50 \text{ ml} \times 0.0196 \text{ meq/ml} = 0.9800 \text{ meq de } \text{I}_2$$

■ **Cálculo del # meq. de Tiosulfato :**

$$\# \text{ meq} = 11 \text{ ml} \times 0.02040 \text{ meq/ml} = 0.2244 \text{ meq}$$

■ **Cálculo del # meq reaccionantes :**

$$\# \text{ meq} = (0.9800 - 0.2244) \text{ meq} = 0.7556 \text{ meq}$$

■ **Cálculo de peso de H_2S para 1 litro.**

$$\text{Peso } \text{H}_2\text{S} = 0.7556 \text{ meq} \times 0.017 \text{ gr } \text{H}_2\text{S}/1 \text{ meq} \times 1000 \text{ ml}/25 \text{ ml}$$

$$= 0.5138 \text{ gr}$$

4.- Cuál es el porcentaje de hierro en una muestra que pesa 0.7100 gr. Si después de hacer una solución y reducir el hierro con cinc amalgamado se requieren 48.06 ml de permanganato de potasio (1 ml = 0.006777 gr de oxalato de sodio) para oxidar el hierro. Cuántos gramos de permanganato de potasio están contenidos en cada ml de la solución?

■ **Cálculo de Normalidad :**

$$N = \frac{0.0067 \text{ gr. } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 1 \text{ eq.} \times 31.61 \text{ gr. } \text{KMnO}_4 \times 1000 \text{ ml.}}{1 \text{ ml. } \text{KMnO}_4 \quad 31.61 \text{ gr. } 67 \text{ gr. } \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \quad 1 \text{ lt.}}$$

$$N = 0.1 \text{ eq/lit.}$$



■ Cálculo del % de hierro :

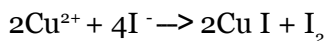
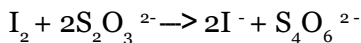
$$\% = \frac{48.6 \text{ ml.} \times 0.1 \text{ meq./ml.} \times 0.05558 \text{ gr. Fe}}{0.7100 \text{ gr.}} \times 100 \%$$

$$\% \text{ Fe} = 38.23 \%$$

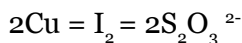
■ Cálculo del peso de KMnO_4 en cada ml de solución :

$$\begin{aligned} \text{Peso } \text{KMnO}_4 &= \frac{0.1 \text{ eq}}{\text{litro}} \times \frac{31.61 \text{ gr } \text{KMnO}_4}{1 \text{ eq.}} \times \frac{1 \text{ litro}}{1000 \text{ ml}} \\ &= 0.003161 \text{ gr/ml} \end{aligned}$$

5.- Preparar 1 litro de una solución empírica de tiosulfato de sodio para cobre cuyo título sea 1 ml = 0.005 gr de Cu. Calcular el peso de tiosulfato de sodio necesario.



De aquí se tiene:



$$63.54 \text{ gr. Cu} = 126.9 \text{ gr. I}_2 = 248.2 \text{ gr. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$$

Se concluye que 63.54 gr. de Cobre se corresponde con 248.2 gr de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

$$\frac{0.005 \text{ gr. Cu}}{1 \text{ ml.}} \times 1000 = 5 \text{ gr. Cu}$$

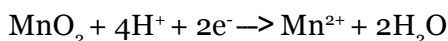
$$\frac{248.2 \text{ gr } \text{S}_2\text{O}_3^{2-}}{5 \text{ gr. Cu}} \times 5 \text{ gr. Cu} = 19.53 \text{ gr. Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$$

$$63.54 \text{ gr. Cu}$$



6.- La porción pesada de 0.2000 gr de una muestra que contiene MnO_2 se ha tratado con ácido clorhídrico concentrado en exceso. El cloro que se ha formado durante la reacción ha sido extraído y absorbido por una solución de KI. El yodo que se ha liberado en este caso se ha titulado con solución de tiosulfato 0.052 N de la que se ha utilizado 42.50 ml. Cuál es el porcentaje de MnO_2 en la muestra?

■ Semireacción de Reducción:



□ Cálculo del % de MnO

$$\% = \frac{42.50 \text{ ml.} \times 0.05200 \text{ meq./ml.} \times 0.04347 \text{ gr./1meq.}}{0.2\text{gr.}} \times 100 \%$$

$$\% \text{ MnO}_2 = 48.03 \%$$

7.- Si una muestra que contiene Cobre con un peso de 10.9743 gr se disuelve, se le da un tratamiento por el método yodométrico y el yodo liberado se titula con 4.6 ml de una solución de tiosulfato cuyo título en cobre es 0.004527 gr. Cuál es el contenido de cobre en la muestra expresado como mg %?

■ Cálculo del mg % de Cu :

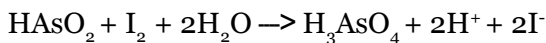
$$\text{mg\%} = \frac{4.6 \text{ ml.} \times 4.527 \text{ mg/ml}}{10.9743 \text{ gr.}} \times 100 \%$$

$$\text{mg\% Cu} = 189.75 \text{ mg \%}$$

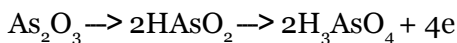
8.- Se analizan muestras que contienen arsénico y que pesan 0.8000 gr. La muestra se titula con solución valorante de yodo. Cuál es la normalidad del yodo de tal manera que cada ml del titulante represente $\frac{1}{2} \%$ de As_2O_3 en la muestra?



- La reacción de titulación es:



Observar que cada átomo de arsénico pierde 2 electrones, cada As_2O_3 contiene 2 átomos de arsénico y por lo tanto, pierde 4 electrones.



- Peso equivalente del óxido arsenioso (As_2O_3) ;

$$\text{PE} = \frac{197.84}{4} = 49.46 \text{ gr.}$$

- Cálculo de Normalidad :

$$\% \text{As}_2\text{O}_3 = \frac{\text{ml.} \times \text{N} \times 0.04946 \text{ gr/meq.}}{\text{peso de muestra}} \times 100$$

$$0.5 \% = \frac{1 \text{ ml.} \times \text{N} \times 0.04946 \text{ gr/meq}}{0.8000 \text{ gr.}}$$

$$\text{N} = 0.0809 \text{ meq/ml.}$$

9.- Con una muestra del estándar primario oxalato de sodio ($\text{PM}=134\text{g}$) la cual pesa 0.2619 g y tiene un factor de pureza de 99.78%. Calcular: A) La normalidad, B) El título del KMnO_4 en términos de CaO si para la titulación se necesitaron 42.97 ml del KMnO_4 .

- Cálculo del peso del oxalato

$$0.2619\text{g} \times \frac{99.78\text{g puro}}{100\text{g}} = 0.2613\text{g}$$



■Cálculo de la normalidad

$$\frac{0.2613 \text{ g}_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times 1\text{meq}}{42.97 \text{ ml}} = \frac{0.0907 \text{ meq}}{0.067\text{g}_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \text{ ml}}$$

Cálculo del título como CaO

$$\frac{0.09007 \text{ meq} \times 0.031606\text{g KMnO}_4 \times 0.028 \text{ g CaO}}{\text{ml KMnO}_4 \text{ meq} \times 0.031606 \text{ g KMnO}_4} = \frac{0.00253\text{g CaO}}{1\text{ml KMnO}_4}$$

10.- El control químico de yodo es importante en muestras de sal de mesa, el cuál es suministrado como yodato de potasio. En el análisis por yodo se utiliza 30.0000 g de muestra, se le da el tratamiento adecuado mediante el método yodométrico y en la titulación con la solución de tiosulfato de sodio 0.01 N, se gastó 6.5 ml de dicha solución. Calcular el porcentaje de yodato de potasio y el porcentaje de yodo en la muestra.

% KIO₃

$$\% \text{KIO}_3 = \frac{6.5 \text{ ml} \times 0.01 \text{ meq/ml} \times 0.03567 \text{ g KIO}_3 / 1 \text{ meq} \times 100 \%}{30\text{g}} = 0.00772$$

Conversión de yodato en yodo

$$\frac{0.03567\text{g KIO}_3 \times 126.9\text{g I}}{1 \text{ meq} \times 214.02\text{g KIO}_3} = 0.02115\text{g /meq}$$

% Iodo

$$\% \text{I} = \frac{6.5 \text{ ml} \times 0.01 \text{ meq/ml} \times 0.02115 \text{ g I} / 1 \text{ meq} \times 100 \%}{30\text{g}}$$

$$\% \text{I} = 0.00458$$



REFERENCIAS

- AOAC International. (2016). *Guidelines for standard method performance requirements*. In *Official methods of analysis of AOAC International* (Appendix F). AOAC International.
- Barwick, V. J. (Ed.). (2023). *Terminology in analytical measurement: Introduction to VIM 3* (2nd ed.). Eurachem.
- Cantwell, H. (Ed.). (2025). *The fitness for purpose of analytical methods: A laboratory guide to method validation and related topics* (3rd ed.). Eurachem.
- Christian, G. D., Dasgupta, P. K., & Schug, K. A. (2014). *Analytical chemistry* (7th ed.). John Wiley & Sons.
- Ellison, S. L. R., & Williams, A. (Eds.). (2012). *Eurachem/CITAC guide: Quantifying uncertainty in analytical measurement* (3rd ed.). Eurachem.
- Ermer, J., & Nethercote, P. (Eds.). (2025). *Method validation in pharmaceutical analysis: A guide to best practice* (3rd ed.). Wiley-VCH. <https://doi.org/10.1002/9783527831708>
- Ham, B. M., & MaHam, A. (2024). *Analytical chemistry: A toolkit for scientists and laboratory technicians* (2nd ed.). John Wiley & Sons. <https://doi.org/10.1002/9781119894490>
- Harris, D. C., & Lucy, C. A. (2020). *Quantitative chemical analysis* (10th ed.). Macmillan Learning.
- Hibbert, D. B. (Ed.). (2023). *Compendium of terminology in analytical chemistry: IUPAC recommendations* (4th ed.).



Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/9781788012881>

International Council for Harmonisation of Technical Requirements for Pharmaceuticals for Human Use. (2023). *ICH Q2(R2): Validation of analytical procedures*. ICH.

International Organization for Standardization. (2017). *ISO/IEC 17025:2017: General requirements for the competence of testing and calibration laboratories*. ISO.

Magnusson, B., & Örnemark, U. (Eds.). (2014). *The fitness for purpose of analytical methods: A laboratory guide to method validation and related topics* (2nd ed.). Eurachem.

McPherson, P. (2015). *Practical volumetric analysis*. Royal Society of Chemistry.

Miller, J. N., & Miller, J. C. (2018). *Statistics and chemometrics for analytical chemistry* (7th ed.). Pearson.

Nielsen, S. S. (Ed.). (2017). *Food analysis* (5th ed.). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-45776-5>

Radojevic, M., & Bashkin, V. N. (2006). *Practical environmental analysis* (2nd ed.). Royal Society of Chemistry.

Rasmussen, K. E., Pedersen-Bjergaard, S., & Hansen, S. H. (2012). *Introduction to pharmaceutical chemical analysis*. John Wiley & Sons.

Reichenbacher, M., & Einax, J. W. (2011). *Challenges in analytical quality assurance*. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-16595-5>



- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2018). *Principles of instrumental analysis* (7th ed.). Cengage Learning.
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2014). *Fundamentals of analytical chemistry* (9th ed.). Cengage Learning.
- Thompson, M. (Ed.). (2019). *Measurement uncertainty arising from sampling: A guide to methods and approaches* (2nd ed.). Eurachem/CITAC.
- U.S. Food and Drug Administration. (2018). *Bioanalytical method validation: Guidance for industry*. U.S. Department of Health and Human Services.
- United Nations Office on Drugs and Crime. (2009). *Guidance for the validation of analytical methodology and calibration of equipment used for testing of illicit drugs in seized materials and biological specimens*. United Nations.
- Wenclawiak, B. W., Koch, M., & Hadjicostas, E. (Eds.). (2010). *Quality assurance in analytical chemistry: Training and teaching* (2nd ed.). Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-13609-2>





OMNISCENS
PUBLISHING
Año 2026

ISBN: 978-970-96207-9-5



9 789709 620795