Principios Básicos de Química Analítica Cuantitativa

Hugo Romero Bonilla, Lenys Fernández Martínez

Universidad Técnica de Machala

Principios básicos de química analítica cuantitativa

Ing. César Quezada Abad, MBA
Rector

Ing. Amarilis Borja Herrera, Mg. Sc.
Vicerrectora Académica

Soc. Ramiro Ordóñez Morejón, Mg. Sc.
Vicerrector Administrativo

COORDINACIÓN EDITORIAL
VICERRECTORADO ACADÉMICO

Tomás Fontaines-Ruiz, PhD.
Investigador Becario Prometeo-Utmach
Asesor Del Programa De Reingeniería

Ing. Karina Lozano Zambrano
Coordinadora Editorial

Ing. Jorge Maza Córdova, Ms.
Ing. Cyndi Aguilar
Equipo de Publicaciones

Principios Básicos de Química Analítica Cuantitativa

Hugo Ítalo Romero Bonilla

Lenys Mercedes Fernández Martínez
(Autores)

Augusto Rodríguez
Eliot Infante Campos
(Colaboradores)

UNIVERSIDAD TÉCNICA DE MACHALA
2015

Dedicatoria

A mis amados y anegados padres Hugo Romero y Yolanda Bonilla, quienes son los forjadores de la mayor herencia que un ser humano pueda conceder a un hijo…. su educación.

Agradecimiento

Agradecimiento por el aporte de la Universidad Técnica de Machala, Machala- Ecuador, a través de la implementación del Sistema de Reingeniería de la Investigación, impulsado por su Vicerrectorado Académico.

Primera edición 2015

ISBN: 978-9942-24-004-0

D.R. © 2015, UNIVERSIDAD TÉCNICA DE MACHALA
Ediciones UTMACH
Km. 5 1/2 Vía Machala Pasaje
www.utmachala.edu.ec

ESTE TEXTO HA SIDO SOMETIDO A UN PROCESO DE EVALUACIÓN POR PARES EXTERNOS CON BASE EN LA NORMATIVA EDITORIAL DE LA UTMACH.

Portada:
Concepto editorial
Samanta Cabezas (EST. COMUNICACIÓN SOCIAL)
Fotografía: Dir. de Comunicación UTMACH

Diseño, montaje y producción editorial: UTMACH

Impreso y hecho en Ecuador
Printed and made in Ecuador

Advertencia: "Se prohíbe la reproducción, el registro o la transmisión parcial o total de esta obra por cualquier sistema de recuperación de información, sea mecánico, fotoquímico, electrónico, magnético, electroóptico, por fotocopia o cualquier otro, existente o por existir, sin el permiso previo por escrito del titular de los derechos correspondientes".

Índice

Prólogo 13

Química analíta 15

Hugo Romero

Introducción..... 15
Procesos de análisis químico..... 16

Conceptos fundamentales para el análisis cuantitativo.. 23

Lenys Fernández

Soluciones y solubilidad..... 23
Concentración de sólidosy soluciones 25
Preparación de soluciones 30
Ph 35

Análisis gravimétrico 41

Lenys Fernández y Augusto Rodríguez

El equilibrio químico 37
Equilibrio de solubilidad 43
Factores que influyen en la solubilidad del precipitado.....51
Operaciones unitarias en un análisis gravimétrico..... 56

Precipitación fraccionada 71

Análisis volumétrico 79

HUGO ROMERO Y ELIOT INFANTE

Valoración o titulación 79
Clasificación de los métodos de análisis volumétrico 83
Cálculos en un análisis volumétrico 83
Método volumétrico ácido-base 84

Titulaciones de oxido reducción 135

LENYS FERNÁNDEZ Y AUGUSTO RODRÍGUEZ

Reacciónes de óxido-reducción 135
Cálculos en los proceso redox 142
Celdas electroquímicas 146
Reacciones catódicas típicas 147
Reacciónes anódicas típicas 148
Potencial de un electrodo 148
La ecuación de nernst 154
Curvas de titulación en una valoración redox 158

Introducción al análisis intrumental 165

HUGO ROMERO Y ELIOT INFANTE

Terminología en análisis químico 166
Métodos de análisis químico 167
Clasificación de las tecnicas instrumentales 172

Bibliografía 177

Biografía 179

Prólogo

La Primera edición de Principios de Química Analítica Cuantitativa, es un libro introductorio diseñado primordialmente para cursos de los primeros niveles de las carreras de Ciencias e Ingenierías. En el Primer Capítulo se aborda la introducción a la química analítica que comprende los diversos métodos, técnicas de análisis químico y la clasificación de los métodos analíticos tradicionales. En el Capítulo segundo, se hace un repaso sobre los conceptos fundamentales para el análisis cuantitativo, la concentración de las soluciones, las soluciones y su solubilidad,. Adicionalmente se explican los cálculos para expresar las concentraciones de las soluciones en diversas unidades tales como: porcentuales, partes por millón y molares. Los principios del Análisis Gravimétrico se desarrollan en el Capítulo tres, donde se hace énfasis en ejercicios resueltos de equilibrio químico que incluyen cálculos de producto de solubilidad de los precipitados. En este mismo contexto se aplica el principio de Le Chatelier para establecer el efecto del ión común sobre la solubilidad de un precipitado y se detallan las operaciones unitarias en un análisis gravimétrico. En el capítulo cuatro, se presentan los fundamentos del análisis volumétrico, iniciando con la preparación de la muestra y la valoración de una disolución. Se continúa con la clasificación de los métodos, que incluye valoraciones acido-base, precipitación, oxido – reducción, y complejométricas. Este capítulo aborda el equilibrio ácido base, soluciones amortiguadoras o buffer, las curvas de titulación, la detección del punto final, el empleo de indicadores químicos, e indicadores redox; para así introducir al estudiante en los conceptos involucrados en el funcionamiento de las

celdas electroquímicas. Finalmente en el último capítulo se desarrolla un tema introductorio sobre las principales técnicas modernas en el análisis químico, tratando de esta manera iniciar al estudiante en el maravilloso mundo del Análisis Instrumental.

Química Analítica

HUGO ROMERO

Introducción

La Química Analítica comprende los diversos métodos y técnicas de análisis químico. Su objetivo es dar a conocer la composición tanto cualitativa como cuantitativa de una muestra de materia. Históricamente la Química Analítica ha ocupado siempre una posición muy importante en el desarrollo de la Química, Física, Medicina e Ingeniería. Cada investigación experimental depende en alguna forma de los resultados de un análisis químico.La Ingeniería química requiere de la ciencia aplicada, y la química es el centro de toda la ciencia. Mientras más química el ingeniero entiende, más beneficioso es. En el futuro, los problemas y las cuestiones globales requieren un conocimiento en profundidad de la química para tener una solución global. En la Ingeniería Química, la Química Analítica es una herramienta fundamental. Los análisis en los laboratorios de control de procesos, permiten reconocer la calidad del producto y la materia prima, así como controlar la contaminación generada por el proceso. Química analítica es esencial para la química ambiental, investigaciones in situ de remediación de suelos, operaciones de dragado, investigaciones de calidad del agua, y otras actividades ambientales. Todos los días usamos cientos de productos. El trabajo del ingeniero químico es producir los necesarios para hacer estos los de mayor calidad óptima que necesitamos. Al llevar a cabo esta tarea, la química analítica se combina con los principios de ingeniería a fin de encontrar las características químicas de la materia, para que estos productos puedan ser refinados y producidos en la forma correcta. Este libro tiene como

objetivo resumir los conceptos y la Química Analítica Cuantitativa con ejemplos de los campos de aplicación práctica, para reforzar la conexión entre esta área de la química y la ingeniería química. Escrito principalmente para su uso como libro de texto para un curso de nivel universitario, tratando que los temas que proporcionan las herramientas fundamentales necesarias para un ingeniero consumado. Los temas incluyen la teoría y la aplicación de ácido-base y equilibrios de solubilidad, titulación, análisis gravimétrico, y una introducción a la química moderna de análisis cuantitativo.

Proceso de análisis químico

Un proceso de Análisis Químico se puede dividir en varias etapas:

a) Definición del problema
b) Selección y preparación de la muestra
c) Disolución y separaciones necesarias
d) Medición del elemento o compuesto
e)Análisis y cálculo de los resultados.

Definición del problema

Para definir un problema, el químico analítico, se plantea las siguientes preguntas:

- ¿Qué información necesita?
- ¿Qué sensibilidad debe tener el método?
- ¿Qué exactitud y precisión son necesarias?
- ¿Qué interferencias pueden encontrarse?
- ¿Cuáles separaciones se necesitan?
- ¿En qué tiempo hay que dar los resultados?
- ¿Cuántas muestras hay que analizar?
- ¿De qué equipos se dispone?
- ¿Cuál es el costo del análisis?

Para un análisis en particular, pueden existir uno o más procedimientos, por tanto habrá que seleccionar el método a emplear. Su elección dependerá de cuál de ellos responda con mayor

satisfacción, a la solución de las preguntas planteadas en la definición del problema.

Selección y preparación de la muestra

Para la obtención de resultados confiables, el análisis debe ser realizado sobre una muestra que refleje fielmente a todo el material o zona de la cual fue tomada. El problema de la selección de una muestra representativa es bastante difícil, basta con imaginarse los siguientes ejemplos: La selección dé una Muestra para:

El estudio de un pozo petrolero: dichos pozos pueden ser de gran tamaño, de igual forma, los volúmenes del crudo contenido. De esta manera, el petróleo puede tener composiciones heterogéneas a lo largo de su extensión ¿Cómo tomar una porción de éste, que sea representativa de todo el todo el crudo?

- La evaluación de un yacimiento de minerales: la composición de minerales no tiene por qué ser la misma en cada punto del yacimiento.

- La medición del nivel de contaminación del agua en una ciudad: los cuerpos de agua en una ciudad pueden ser numeroso, de esta manera se debería definir cuáles son los más representativos. Pudiendo ser un indicador de esto, cual se emplea en mayor medida para el consumo humano, o cual juega un papel más importante en los ecosistemas.

Por lo tanto, las operaciones no son de un sólo paso, y se requieren dé las técnicas de muestreo, a fin de cumplir con este requisito, indispensable para la solución del problema planteado. En esta etapa, la experiencia del analista juega un papel muy importante.

Una vez seleccionada la muestra, ésta debe cumplir ciertos requisitos para ser empleada en un análisis. El tamaño de partícula y la humedad, en el caso de sólidos, son algunas de las variables a ser tomadas en cuenta. Frecuentemente, los análisis se hacen sobre una muestra seca, mediante el calentamiento del material a unos 105°C o su exposición a una atmósfera seca, durante ciertos períodos de tiempo.

Se deben tomar ciertas precauciones en el manejo y almacenamiento de las muestras, a fin de prevenir su contaminación, pérdidas y descomposición. Se debe evitar la contaminación y alteración de la muestra por el recipiente, la atmósfera o la luz.

Los análisis se pueden clasificar de acuerdo al tamaño o volumen de la muestra, como se indica en la tabla 1.1.

Tabla 1.1. Clasificación de los análisis según el tamaño de la muestra

Analisis	Peso de la muestra	Volumen de muestra
Macro	> 100 mg	> 100 µ L
Semimicro	10-100 mg	50-100 µ L
Micro	1-10 mg	< 50 µ L
Ultramicro	< 1 mg	

µL = microlitro = 10-6 L

Disolución y separaciones necesarias

Si la muestra es sólida, generalmente se disuelve antes de efectuar el análisis. A continuación se somete a una serie de etapas de separación, con el fin de eliminar los elementos o compuestos que pueden interferir en la medición. Por ejemplo, cuando se va a determinar hierro en una solución en forma de hierro (II), es necesario incluir un paso de reducción para convertir el hierro (III) a hierro (II).

Son muchas las técnicas de separación empleadas en los análisis químicos. De acuerdo con las propiedades químicas y físicas, se pueden eliminar interferencias y lograr la selectividad deseada: Por ejemplo, mediante el control de: la precipitación, solubilidad y/o volatilidad, se pueden cumplir todas las condiciones requeridas para una medición.

Medición de la sustancia a analizar

El método que se emplee para medir cuantitativamente la sustancia que se va a analizar, dependerá de ciertos factores. Uno de los más importantes es la cantidad de la sustancia presente y la exactitud requerida. Cada uno de los métodos conocidos tiene diversos grados de selectividad, sensibilidad, exactitud, precisión y rapidez.

En función de la propiedad a ser medida se acostumbra clasificar los métodos analíticos, Tabla I.2.

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

En el volumétrico o por titulación, la sustancia que se va a analizar reacciona con un volumen medido de reactivo de concentración conocida. La variación en alguna propiedad física o química, por ejemplo, cambio de color en el medio de reacción, indica el final de la reacción. Estos dos métodos gravimétrico y volumétrico constituyen los métodos de análisis clásicos en Química Analítica.

Existen otros métodos de análisis más modernos, que emplean instrumentos sofisticados de gran sensibilidad. Estos se basan en la medición de una propiedad física de la muestra, por ejemplo una propiedad óptica, eléctrica o la absorción de radiación electromagnética.

En este texto, sólo se estudian los métodos de análisis clásico, los métodos de análisis que se basan en la operación de instrumentos, capaces de detectar dichas propiedades físicas, se tratan en un nivel más avanzado en el pensum de estudios de Ingeniería Química (análisis instrumental).

Tabla 1.2. Clasificación de los métodos analíticos usuales

Clasificación	**Tipo**	**Propiedad medida**
Gravimétrico	Método directo	Peso del precipitado
	Método indirecto	Pérdida de peso debido a volatilización de especies
Volumétrico	Titulación	Volumen de solución Titulante
	Análisis de gases	Volumen de especie gaseosa producida o consumida
Ópticos	Espectroscopia de emisión	Radiación emitida por especies
	Espectroscopia de absorción	Radiación absorbida por especies
	Polarimetría	Rotación de la luz polarizada por una especie
	Refractometría	Índice de refracción de especies en disolución
Electroanalíticas	Potenciometría	Potencial de un electrodo en equilibrio con las especies
	Conductimetría	Conductividad de una disolución de las especies
	Coulombimetría	Cantidad de corriente equivalente a las especies
Varios	Espectroscopia de masas	Relación entre carga y masa de productos de descomposición de especies
	Métodos Radioquímicos	Decrecimiento radioquímico de las especies

Análisis y cálculo de resultados

De acuerdo con el método empleado y la propiedad medida, existen diversas maneras de calcular la cantidad o concentración a la masa total de la que proviene. Por ejemplo, en el caso de sólidos, se acostumbra expresar el porcentaje en peso de cada una de las sustancias que componen la muestra.

La Química Analítica se divide en dos tipos, de acuerdo con el resultado obtenido: Química Analítica Cualitativa y Química Analítica Cuantitativa.

La Química Analítica Cualitativa comprende los métodos de análisis que indican en sus resultados los elementos o sustancias presentes en una muestra. Por ejemplo, el resultado de un análisis cualitativo, señala que en un mineral, están presentes los siguientes elementos: fósforo, calcio, azufre, hierro y sílice.

La Química Analítica Cuantitativa, comprende aquellos métodos de análisis que indican en sus resultados, la cantidad de cada elemento o sustancia presente en la muestra. Para el ejemplo anterior, el resultado del análisis cuantitativo es: 48% de calcio, 5% de azufre, 8% de hierro y. 17% de sílice.

Para un Ingeniero Químico, ambos análisis son necesarios. El cualitativo le permite conocer la presencia o no, de una determinada sustancia en un material o proceso. El cuantitativo le señala, si el proceso puede ser rentable, en función de los resultados obtenidos para la muestra en estudio.

Por ejemplo:

- Algunos de los catalizadores empleados en la refinación del petróleo no deben contener hierro ni níquel. Igualmente, debido a las legislaciones ambientales actuales, la gasolina producida no debe contener plomo. En ambos casos, la correcta aplicación de técnicas de química analítica cualitativa, permitiría detectar la presencia de algunos de estos elementos no deseados en cada caso.

- En el caso de evaluar un mineral para la producción de ácido fosfórico, el porcentaje de pentóxido de fósforo resultante en la muestra analizada, debe estar cercano al 30% en peso, y para la producción de oro, se requieren de minerales con un contenido de 20 a 40 gr de oro

por tonelada del mineral. Comprobar, que los valores de estos analitos se encuentran entre los valores requeridos, le compete a la química analítica cuantitativa.

Conceptos fundamentales para el análisis cuantitativo.

Lenys Fernández

El análisis cuantitativo requiere de algunos conceptos fundamentales como solución, solubilidad, disolución, concentración de sólidos y soluciones, preparación de disoluciones y pH.

Soluciones y solubilidad

Una solución es un material homogéneo cuya composición varía dentro de ciertos límites, bastante amplios y sus componentes se pueden separar por procedimientos físicos.

Los componentes de una solución son: soluto y solvente. El soluto es la sustancia que se disuelve, esto es, la que se disgrega o se dispersa en el solvente, el cual es el medio de dispersión.

Hay muchos tipos de solución, los cuales varían según el estado físico. Tabla 2.1.

El agua es el solvente más ampliamente utilizado y el estudio de las soluciones acuosas es de gran importancia.

TABLA 2.1. Tipos de soluciones

Soluto	**Solvente**	**Solución**	**Ejemplo**
Sólido	Líquido	Líquida	Glucosa($C_6H_{12}O_6$) en agua
Líquido	Líquido	Líquida	Etanol (CH_3CH_2OH) en agua
Gas	Líquido	Líquida	Dióxido de carbono(CO_2) en agua (bebidas gaseosas)
Gas	Gas	Gaseosa	Aire (78% N_2, 21% O_2% otros como ozono y CO_2)
Líquido	Gas	Gaseosa	Niebla (gotas de agua de pequeño tamaño en aire)
Sólido	Gas	Gaseosa	Humo (suspensión de partículas solidas en aire)
Gas	Sólido	Sólida	Hidrogeno ocluido en acero
Líquido	Sólido	Sólida	Amalgamas como mercurio-oro, mercurio-zinc
Sólido	Sólido	Sólida	Aleaciones como bronce (89% cobre, 11% estaño)

Solubilidad

La disolución de una sustancia sólida a cierta temperatura en una cantidad de solvente es limitada. Cuando se agrega un sólido a un solvente, la solución alcanza una concentración máxima, y se dice que está saturada. Si se continúa agregando sólido comienza la precipitación. En este momento se alcanza un equilibrio entre el sólido precipitado y la solución saturada.

La concentración de una solución saturada a una temperatura dada es de una magnitud constante y es lo que se denomina solubilidad. La solubilidad se indica como el número de gramos de una sustancia que pueden ser disueltos en una cierta cantidad de solvente.

La solubilidad depende de la temperatura solamente. Si se cambia la temperatura se modifica la solubilidad de la sustancia y su variación depende de cada sistema. En general, los sólidos son más solubles en agua caliente que en frío, pero en ciertos casos ocurre lo contrario, tal como en algunos compuestos de calcio poco solubles, como el hidróxido de calcio (Ca(OH)2) y el cromato de calcio (CaCrO4). Estos compuestos, al ser calentados y llegar a una cierta temperatura comienzan a cristalizar en lugar de disolverse.

Una regla general a menudo útil para predecir la solubilidad es utilizar la estructura molecular: "lo igual disuelve lo igual". Los solventes que tienen moléculas con momentos dipolares, como el agua, disuelven como solutos moléculas polares y compuestos iónicos. Los solventes que tienen moléculas sin dipolos, no se disuelven en agua y se disuelven en solventes no polares.

En Química Analítica, se trabaja con electrolitos, sustancias que en soluciones acuosas, están totalmente o parcialmente disociadas en sus iones. Hay dos tipos de electrolitos:

a) Electrolitos fuertes, aquellos que están completamente disociados al disolverse en agua.

b) Electrolitos débiles, aquellos que están parcialmente disociados al. disolverse en agua. Tabla 2.2.

TABLA 2.2. Electrolitos fuertes y débiles de uso común

Electrolitos fuertes	**Electrolitos debiles**
Ácidos inorgánicos: HNO_3, HCl, $HClO_4$, HI, HBr, $HClO_3$	Ácidos inorgánicos: H_2CO_3, H_3BO_3, H_2PO_4, H_2S
Hidróxidos alcalinos y Alcalinotérreos	La mayoría de los ácidos orgánicos
La mayoría de las sales Solubles	El amonio y la mayoría de las bases orgánicas
	Halogenuros, cianuros, tiocianatos de Hg, Zn y Cd

Disolución

Cuando se añade agua a una sustancia sólida soluble en ella, puede observar cómo va disolviéndose lentamente hasta alcanzar el estado líquido. El soluto aquí va sufriendo un cambio de estado. En otros casos, el proceso está acompañado de un desprendimiento o absorción de calor y puede producirse una reacción química entre los componentes que originan la solución.

Por ejemplo:

- Al disolver una grasa en benceno, el proceso es puramente físico. No se genera ningún cambio en la constitución de las moléculas del soluto o del solvente mediante la formación o rotura de enlaces.

- Cuando se intenta disolver cal viva (CaO) en agua, se produce una reacción con desprendimiento de calor que da a lugar a un compuesto ligeramente soluble:

$$CaO_{(s)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons Ca(OH)_2 + \text{Calor}$$

En la disolución de una sal anhídrida en agua, el producto es un hidrato. Los iones de la sal quedan rodeados de agua. El campo eléctrico que existe alrededor de cada ión tiende a orientar las moléculas de agua que lo rodean y atraer un extremo de estas moléculas. A esta interacción soluto-solvente se llama solvatación y en el caso específico del agua, hidratación.

Concentración de sólidos y soluciones

Los resultados de un análisis cuantitativo a menudo se reportan como concentraciones. Los tipos de concentración más empleados son: Molaridad, Normalidad, Porcentajes en Peso y Partes por Millón.

Los constituyentes de una muestra se puede clasificar como:

- Principales: el porcentaje en peso es mayor del 1%
- Secundarios: el porcentaje en peso se encuentra entre 0.1% y el 1%.
- Trazas: el porcentaje en peso es menor del 0.1 %.

Los elementos Principales y Secundarios se pueden expresar también en concentraciones molares y normales, mientras que los elementos Trazas se acostumbra indicarlos en Partes por Millón. En

este capítulo, se estudian la Molaridad, el Porcentaje en Peso u las Partes por Millón. La Normalidad se estudia en el capítulo correspondiente al análisis volumétrico.

Molaridad

La molaridad, M, de una disolución define el número de moles de una especie en un litro de solución.

$$M=\frac{\text{moles de soluto}}{\text{volumen de solución (L)}}$$

Una disolución 1 molar, es aquella que contiene 1 mol g de la sustancia en un litro de solución. Se prepara disolviendo un mol gramo de sustancia en el disolvente y diluyendo hasta un volumen final de un litro.

Ejemplos:

- Se prepara una disolución de hidróxido de sodio (NaOH) en agua, disolviendo 40 gr de hidróxido de sodio y añadiéndole agua en un matraz volumétrico de 1 L, hasta el aforo. El peso molecular del hidróxido de sodio es 40 g mol-1. Calcular la molaridad de la disolución de hidróxido de sodio.

$$M=\frac{\text{moles de soluto}}{\text{volumen de solución (L)}}$$

$$\text{Moles de NaOH}=\frac{(g)}{PM}=\frac{40g}{40g/\text{mol g}}=1 \text{ mol NaOH}$$

$$M=\frac{1 \text{ mol}}{1L}=1M$$

- Calcular la molaridad de 1 L de ácido sulfúrico al 98 % el cual tiene densidad (ρ) de 1.841 kg L^{-1}, el peso molecular (PM) del ácido sulfúrico es 98 gr mol^{-1}.

$$M=\frac{\text{Número de moles}}{\text{Volumen de la solucion en litros}}$$

Masa de la solución = (ρ).(Volumen de la solución) = (1,841 kg L-1). (1 L) = 1.841 Kg = 1841 g

Esta es la masa total de la solución. Se deben calcular los gramos de ácido puro. Como la concentración es del 98%, entonces por cada 100 gramos de solución hay 98 de ácido puro, por lo tanto:

$$\text{Gramos del ácido}=1841\text{g solución}.\frac{98\text{ g ácido}}{100\text{ g solucion}}=1804.18\text{ g de ácido puro}$$

Se necesita saber a cuántos moles corresponden estos gramos de acido puros

$$\frac{1804.18\text{ g de acido puro}}{98\text{ g de acido puro}}.1\text{ mol}=18.41\text{ moles}$$

De esta manera se calcular la molaridad:

$$M=\frac{18.41\text{ moles}}{1\text{ L}}=18.41\ \frac{\text{moles}}{\text{L}}=18.41\text{ M}$$

Porcentajes en Peso

En Ingeniería Química, se acostumbra emplear unidades de porcentajes en peso para expresar la composición de una muestra sólida o liquida, mientras que la molaridad se emplea para expresar la composición de líquidos y gases.

Los cálculos para muestras sólidas se basan en el peso. Dando como resultado el porcentaje en peso de la sustancia analizada en la muestra. Las unidades de peso de la sustancia analizada y la muestra deben ser las mismas.

Ejemplo :

Una muestra analizada de un mineral que pesa 1.5 g, contiene 0.683 g de azufre (S). ¿Cual es el porcentaje en peso del azufre en la muestra?

$$\%\text{peso}=\frac{\text{peso de la sustancia analizad}}{\text{peso de la muestra}}\text{x}100$$

$$\%\text{peso S}=\frac{0,683}{1,5\text{g}}\text{x}100$$

$$\%\text{ peso S} = 45,53\%\text{ S}$$

Porcentaje peso/volumen:
Gramos de soluto contenidos en 100 mLde solución.

$$\% \frac{p}{v} = \frac{\text{gr de soluto}}{\text{mL de solucion}} \times 100$$

Porcentaje volumen/volumen:
Mililitros de soluto contenidos en 100 mL de solución.

$$\% \frac{v}{v} = \frac{\text{mL de soluto}}{\text{mL de solucion}} \times 100$$

Partes por millón:

Cuando los porcentajes en peso son muy pequeños, menores al 0.0001%, se acostumbra reportar los resultados en partes por millón. Esta concentración se utiliza para los elementos trazas de una muestra.

$$\text{ppm} = \frac{\text{peso de la sustancia analizada}}{\text{peso de la muestra}} \times 10^6$$

Las partes por millón se calculan con facilidad, si se tiene en cuenta que en el caso que nos compete en mayor medida (soluciones acuosas) mg soluto/Litros de solución, es también una expresión de partes por millón.

Ejemplo:

Se analiza un catalizador de una refinería de petróleo, y se encuentra que contenía 3.6×10^{-7}gr de vanadio (V), si la muestra del catalizador pesa 1 gr ¿Cuál es la concentración del vanadio en el catalizador en partes por millón? Determine el porcentaje en peso.

$$\text{ppm} = \frac{\text{peso de la sustancia analizada}}{\text{peso de la muestra}} \times 10^6$$

$$\text{ppm} = \frac{3.6\text{x}10^{-7}\ \text{g}}{1\text{g}} \times 10^6 \rightarrow 0.36 \text{ ppm de vanadio}$$

$$\% \frac{p}{p} = \frac{3.6\text{x}10^{-7}\ \text{g}}{1\ \text{g}} \times 100 \rightarrow 0.000036\% \text{ de V}$$

Por el número de ceros, que es preciso utilizar en el caso de porcentajes en peso, es que se justifica el empleo de las partes por millón, ya que ello simplifica la presentación de los resultados.

Problemas

¿Cuantos mL de ácido nítrico concentrado de densidad 1.37 g/mL y 65.5% p/p son necesarios para preparar 5 L de HNO3 (63.01 g/mL)

Md Vd = Mc Vc

Ecuación 1:

$$Vc = \frac{MdVd}{Mc}$$

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

$$msol = \rho V$$

65.5 g soluto 100 g solución

Msol= 1.37 g/m L

1000 ml= 1370 g → g soluto 897.35 g

$$M = \frac{g}{PM\ V(L)} = \frac{897.35g}{63.01g\ L} = 14.24\ M$$

$$Vc = \frac{0.1M(5000m\ L)}{14.24M} = 35{,}11\ m\ L$$

Molalidad:

Numero de moles que hay en 1000 gramos de solvente.

$$m = \frac{mol\ soluto}{kg\ solvente}$$

Una solución 1m de NaCl significa que en cada Kg de solvente, hay en la solución un mol de Na y un mol de Cl.

Fracción molar:

$$xi = \frac{ni}{\sum =_1 ni}$$

Si la solución está formada por los componentes A y B:

$$xA=\frac{NA}{NA+NB}$$

$$xB=\frac{NB}{NA+NB}$$

Preparación de soluciones

Cuando una muestra es sólida, suele ser necesario emplear soluciones ácidas o básicas, con el fin de modificarla de alguna manera, para disolverla. Generalmente se emplean soluciones acuosas, cuando la muestra es inorgánica. Si es orgánica, se utilizan solventes como acetona, benceno, ácido acético y ácido tricloroacético.

La mayoría de los ejemplos presentados en el presente texto se refieren a) sustancias inorgánicas, empleándose como solvente el agua.

Los ácidos minerales fuertes son buenos disolventes para muchas sustancias inorgánicas. El ácido clorhídrico es un buen disolvente para metales y el ácido nítrico es un ácido fuerte que disuelve la mayoría de las aleaciones no ferrosas y sulfuros.

La dificultad que se presenta al emplear estos ácidos, es que generalmente la concentración a la cual son producidos, no es igual a la concentración requerida para efectuar una disolución de una muestra.

Por ejemplo, para disolver un mineral determinado, se debe emplear un ácido sulfúrico con una concentración del 30%. La concentración del ácido sulfúrico comercial es del 98%, por lo tanto, se debe disolver el ácido, empleando como solvente agua.

En la Tabla 2.3 se indican la concentración a la cual son producidos los ácidos y bases más empleados en Química Analítica. Ellos se pueden considerar soluciones acuosas (ácido o base más agua).

Tabla 2.3. Concentración de ácido y bases comerciales

Reactivo	Peso molecular	Molaridad (mol. L-1)	% Peso/peso	Densidad (kg. L-1)
H_2SO_4	98.08	18.4	98	1.841
$HClO_4$	100.5	11.6	70	1.668
HCl	36.46	12.4	38	1.188
HNO_3	63.01	15.4	69	1.409
H_3PO_4	98	14.7	85	1.689
$HC_2H_3O_2$	60.05	17.4	99.5	1.051
NH_3	17.03	14.8	28	0.898

Existen muchas formas de resolver este problema. El método que se utiliza en el presente texto, es el de la conservación de la masa (átomos) de un determinado elemento, denominado balance de átomos. Esta vía permitirá introducir al estudiante, en uno de los métodos de resolución de problemas más empleado por un Ingeniero Químico.

Método del balance de átomos

El método del balance de átomos, es análogo al empleado en el balanceo de una reacción química. Al balancear una reacción química, lo que se busca es comprobar la conservación del número de átomos: la sumatoria de los átomos de un elemento presente en los reactivos es igual a la sumatoria de los átomos de un elemento presente en los productos.

Por ejemplo, para la ecuación balanceada:

$$Na_2CO_{3(s)} + H_2O \rightleftharpoons 2\ NaOH + CO_{2(g)}$$

Elementos	Reactivos	Productos
Átomos de Na	2	2
Átomos de C	1	1
Átomos de O	4	4
Átomos de H	2	2

En el balance de átomos se toma un elemento de referencia. Este es aquel, que se encuentra contenido en la alícuota tomada de la solución concentrada, y por tanto, la cantidad del mismo corresponde al número de átomos de esta especie en la solución diluida final. Esto se debe, a que el átomo seleccionado no debe coincidir con los átomos de la composición del solvente. En la Tabla 2.4 se dan algunos ejemplos de la selección del elemento de referencia.

TABLA 2.4. Selección de elementos de referencia

Solución concentrada	Solución diluida	Elemento de referencia
H_2SO_4 98%	H_2SO_4 30%	Azufre (S)
HNO_3 65%	HNO_3 45%	Nitrógeno (N)
H3PO4 85%	H_3PO_4 32%	Fósforo (P)
$Ba(OH)_2$ 75%	$Ba(OH)_2$ 10%	Bario (Ba)
HCl 35%	HCl 15%	Cloro (Cl)
NaOH 60%	NaOH 20%	Sodio (Na)

Debe notar que en ningún caso el elemento de referencia es oxigeno o hidrógeno. Estos están presentes en las tres soluciones (recuérdese que los ácidos son soluciones acuosas: ácido más agua).

Al efectuar el balance:

Átomos del elemento de referencia en la solución concentrada + átomos del elemento de referencia en el agua = átomos del elemento de referencia en la solución diluida.

El término de átomos del elemento de referencia en el agua = 0 (éste no está presente en el agua).

La ecuación se reduce a:

Átomos del elemento de referencia en la solución concentrada = átomos del elemento de referencia en la solución diluida.

O, también:

Moles del elemento de referencia en la solución concentrada = Moles del elemento de referencia en la solución diluida.

Ejemplo 2.5:

Para el análisis de una roca, se requiere de un ácido sulfúrico con una concentración del 30%. Si se dispone de un litro de ácido sulfúrico (H_2SO_4) con una concentración del 98%. ¿Cuánta agua hay que añadirle al ácido concentrado para obtener el ácido sulfúrico diluido?. Todos los porcentajes dados, son porcentajes en peso.

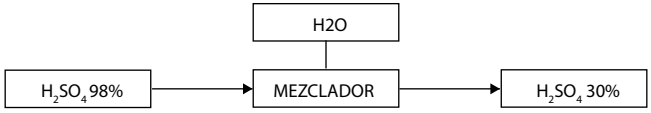
Datos:

Densidad del ácido sulfúrico al 98% = 1,841 Kg L^{-1}

Densidad del ácido sulfúrico al 30% = 1,225 Kg L^{-1}

Peso molecular del ácido sulfúrico = 98 g mol^{-1}

El problema se puede presentar de la siguiente manera:



Al ácido sulfúrico al 98% se le agrega agua, para obtener un ácido sulfúrico al 30%.

En el ejemplo, el elemento de referencia es el azufre (S).

Átomos de azufre (S) en el ácido concentrado (98%) = Átomos de azufre en el ácido diluido (30%).

$$\text{Átomos S en el } H_2SO_4 = \text{moles de } H_2SO_4 \text{ x } \frac{1 \text{ átomo de azufre}}{\text{mol de } H_2SO_4)}$$

$$\text{Moles de } H_2SO_4 = \frac{\text{masa acido}}{\text{peso molecular}}$$

$$\text{Moles de } H_2SO_4 = \frac{\text{volumen acido x densidad x \%peso/peso}}{\text{peso molecular}}$$

Moles de H2SO4 en el ácido concentrados

$$= 1L \text{ x } 1.841 \frac{kg}{L} \text{ x } \frac{1000g}{1kg} \text{ x } \frac{98gH2SO4}{100gSol} \text{ x } \frac{1}{98g\ mol\text{-}1} = 18.41 \text{ moles}$$

$$\text{Moles de S en 18.41moles de } H_2SO_4 = 18.41 \text{mol } H_2SO_4 . \frac{1 \text{ mol S}}{1 \text{mol } H_2SO_4} 18.41 \text{mol de S}$$

Si X es el volumen de litros de H2SO4 diluido obtenido, entonces:

$$\text{Moles de S en el ácido diluido} = \text{moles de } H_2SO_4 \text{ x } \frac{1 \text{ mol S}}{1 \text{ mol de } H_2SO_4}$$

$$\text{Moles de } H_2SO_4 = X\ (L) \text{ x } 1.225 \text{ kg } L^{-1} \text{ x } \frac{1000g}{1kg} \text{ x } \frac{30gH2SO4}{100gSol} \text{ x } \frac{1}{98 \text{ g mol}^{-1}}$$

Moles de H_2SO_4 30% = X(L) x 3.75 = Moles de S en el ácido diluido
Por lo tanto la ecuación a resolver es:
18.41 = 3.75 X (L)
X(L)= 18.41/3.75
X (L)= 4.91 L

La cantidad de agua, se determina en base a la conservación de la masa. La masa de ácido concentrado más la masa de agua es igual a la del ácido diluido.

Masa H_2SO_4 98% + masa H_20 = masa H_2SO_4 30%

Al conocer las dos masas de ácido, entonces la cantidad de agua empleada se determina por diferencia:

Masa H_2O agregada = masa H_2SO_4 (30%) – 19 H_2SO_4 (98%)

La masa de ácido sulfúrico diluido = V x ρ = 4.91 x 1.225 kg L-1g

Masa H_2SO_4 (30%)= 6.01 Kg

La diferencia es la masa de agua añadida:

Masa H_2SO_4 = masa H_2SO_4 (30%) - masa H_2SO_4 (98%)
=6.01 Kg - 1.84 Kg
= 4.17 Kg

Como la densidad del agua es igual a 1 kg L-1, se deben añadir 4.17 L de agua.

Ejemplo 2.6.

A partir de 0.5 L de un ácido nítrico (HNO_3) con una concentración del 65%, se debe obtener un ácido nítrico al 32%.

¿Cuanta agua hay que agregar para obtener el ácido diluido?

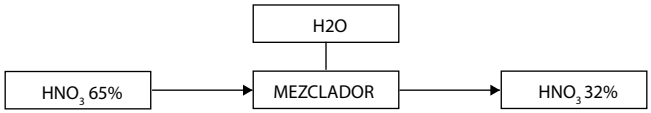
Datos:

Densidad del HNO_3 al 65% = 1.40 Kg L^{-1}

Densidad del HNO_3 al 32% = 1.24 Kg L^{-1}

Peso molecular del HNO_3 = 63 g mol^{-1}

El problema se presenta como:



En el ejemplo, el elemento de referencia es el nitrógeno (N).

Átomos (o moles) de nitrógeno en el ácido concentrado (65%) = Átomos (o moles) de nitrógeno en el ácido diluido (32%).

$$\text{Moles de } HNO_3 = \frac{\text{masa acido puro}}{\text{peso molecular}}$$

$$\text{Moles de } HNO_3 = \frac{\text{volumen acido x densidad x \%peso/peso}}{\text{peso molecular}}$$

$$\text{Moles de } HNO_3 \text{ 65\%} = 0.5\text{L x } 1.40\frac{\text{kg}}{\text{L}} \text{ x}\frac{1000\text{g}}{1\text{kg}} \text{ x}\frac{65\text{g}HNO_3}{100\text{gSol}} \text{ x } \frac{1}{63\text{g.mol}^{-1}}$$

Moles de HNO_3 (ácido concentrado) = 7.22mol

Como por cada mol de HNO3 hay 1 mol de átomo de nitrógeno, los átomos de:

$$\text{N (ácido concentrado)= 7.22 mol HNO3 x}\frac{\text{1 mol N}}{\text{mol } HNO_3} = \text{7.22 moles N}$$

Estos son los átomos de nitrógeno presentes en el ácido diluido (32%). Si Z son los litros de ácido diluido obtenido, entonces:

$$\text{Moles } HNO_3\text{= Z(L) x } 1.24\frac{\text{kg}}{\text{L}} \text{ x}\frac{1000\text{g}}{1\text{kg}} \text{ x } \frac{32\text{g}HNO_3}{100\text{gSol}} \text{ x } \frac{1}{63\text{g.mol}^{-1}}$$

Moles de HNO_3 ácido diluido (32%)= Z(L) x 6.30 mol= moles N en el acido diluido

La Ecuación queda de la siguiente forma:

7.22= Z(L)x6.30

Z(L)= 7.22/6.30

Se producen 1.14 L de ácido diluido.

La cantidad de agua se calcula en base a la conservación de la masa. La masa de ácido concentrado más la masa de agua agregada es igual a la masa del ácido diluido.

Masa HNO_3 65% + Masa H_2O = Masa de HNO_3 32%

Al conocer las dos masas de ácido, entonces la cantidad de agua empleada se determina por diferencia:

Masa H_2O = Masa HNO_3 (32%) – Masa HNO_3 (65%)

La masa de ácido nítrico concentrado = V x ρ = 0.5 1 x 1.40 kg.L-1

Masa HNO_3 (65%) = 0.7 Kg

La masa de ácido nítrico diluido = V x ρ = 1.14 x 1.24 kg.L.1

Masa HNO_3 (32%) = 1.41 Kg

La diferencia de masa añadida es:

Masa H_2O = Masa HNO_3 (32%) – Masa HNO_3 (65%)

= 1.41 Kg - 0.7 Kg

= 0.71 Kg

Como la densidad del agua es igual a 1 Kg.L-1, se deben agregar 0.71 L de Agua

Ph

La concentración de iones hidrógeno (H^+) en una solución acuosa puede variar ampliamente, desde 1 M o más, hasta 10^{-14} M o menos. Sería muy difícil trazar una gráfica de la concentración de iones $H^{+,}$ con relación a alguna variable en caso de que la concentración cambiase, por ejemplo de 10^{-1} M a 10^{-13} M. Este rango de variación es común en los análisis volumétricos, por lo cual es más conveniente abreviar la escala de acidez expresándola mediante logaritmos.

El pH de una solución se define como el menos logaritmo de la concentración molar de los iones de hidrógeno en la solución.

$$pH = - \log H^+$$

Se usa el signo menos porque la mayoría de las concentraciones de iones hidrógeno encontradas en las soluciones acuosas son menores que 1 M, por lo tanto se obtiene un número positivo.

La concentración de iones hidrógeno en agua pura es 10^{-7} M y el pH del agua es 7. Los valores de pH mayores que 7 se presentan en soluciones alcalinas y los menores que 7 se encuentran en soluciones ácidas.

En el caso de las soluciones alcalinas, en las cuales, se conoce la concentración, o, actividad de los iones OH^-, es posible calcular una magnitud denominada pOH, que corresponde a $-\log(OH^{-1})$. Una vez con este valor, el pH se determina mediante:

pH + pOH = 14

Ejemplo 2.7

La concentración de iones hidrógeno en una solución de ácido clorhídrico es de 2×10^{-3} M. ¿Cual es el pH de la solución?

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

$pH = -\log [2 \times 10^{-3} M]$ pH= 2.7 (solución ácida)

EJEMPLO 2.8

La concentración de iones OH- en una solución de hidróxido de sodio es 2×10^{-3} M. Calcular el pH de la solución.

$pOH = -\log [2 \times 10^{-3} M] = 2.70$

pH= 14- pOH= 14-2.70= 11.3 (solución alcalina)

Análisis Gravimétrico

LENYS FERNÁNDEZ Y AUGUSTO RODRÍGUEZ

Un análisis gravimétrico es un proceso de análisis químico en el cual la sustancia a analizar se transforma mediante reacciones químicas en un precipitado insoluble. Este se separa de la mezcla de reacción por medio de una filtración, se lava y se seca o se calcina a una temperatura apropiada. El análisis, concluye cuando se pesa el precipitado seco o el producto calcinado. Las reacciones químicas que tienen lugar en un análisis gravimétrico no son completas, sino que a partir de un cierto tiempo se presentan reacciones entre reactivos y productos a la misma velocidad de reacción. A este estado se le denomina equilibrio químico.

El equilibrio químico

Para la ecuación:

$$2NaCI + CaCO_3 \rightleftharpoons Na_2CO_3 + CaCl_2$$

Se alcanza el equilibrio químico, cuando dos moles de cloruro de sodio (NaCI) reaccionan con un mol de carbonato de calcio ($CaCO_3$) a la misma velocidad que un mol de carbonato de sodio (Na_2CO_3) reacciona con un mol de cloruro de calcio ($CaCl_2$). La velocidad de reacción viene dada por las siguientes expresiones:

$Vr= Kr\ [NaCl]^2\ [CaCO_3]$

$Vp=Kp\ [Na_2CO_3]\ [CaCl_2]$

Donde Vr y Vp, son las velocidades de reacción entre reactivos y productos respectivamente, Kr y Kp constantes de velocidades. Para el equilibrio químico, Vr = Vp

$Kr = [NaCl]^2 [CaCO_3] = Kp [Na_2CO_3] [CaCl_2]$

Igualando las dos ecuaciones:

$$\frac{kp}{kr} = \frac{[Na_2CO_3][CaCl_2]}{[NaCl]^2 [CaCO_3]}$$

El cociente de las dos constantes Kp/Kr es una nueva constante K, denominada constante de equilibrio químico.

En forma general, la constante de equilibrio químico K, para la reacción:

$aA + bB \longleftrightarrow cC + dD$ (3-1)

Donde las letras mayúsculas representan la fórmula de las especies químicas participantes en la reacción y las letras minúsculas los coeficientes necesarios para balancear la ecuación química, viene dada por la siguiente expresión:

$$K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (3\text{-}2)$$

que corresponden numéricamente a las proporciones molares requeridas para el balance de la reacción química. Por convenio, los productos de la reacción tal como está escrita, se colocan siempre en. el numerador y los reactivos en el denominador.

Altos alores de K ------> significa alta formación de producto

Bajos valores de K ----> La producción de producto es baja

Modificación de un equilibrio:
- Temperatura
- Temperatura
- Presión
- Concentración de uno de los reaccionantes

Los efectos de estas fuerzas pueden predecirse mediante el principio de Le Chatelier, el cual establece:

"Un equilibrio químico se desplazara en la dirección que se contrarreste los efectos de las fuerzas que se aplique"

Ejemplos:

1) Un aumento en temperatura producirá un desplazamiento del equilibrio en la dirección que absorba calor.

2) Un aumento de la presión producirá un cambio que favorezca la formación de aquellos participantes que ocupan el menor volumen (ejercen menor presión)

3) Cuando se varía la concentración de uno de los participantes de la reacción, las concentraciones de los otros se ajustan de manera que se mantenga constante el valor de K. Ej.: la adición de la sustancia A en el equilibrio requiere de una disminución de la concentración de B y un aumento en la concentración de C y D.

En este nuevo equilibrio las nuevas concentraciones de A, B, C y D, al ser introducidas en la ecuación deben reproducir el valor de la constante de equilibrio para la reacción a las mismas condiciones de presión y temperatura.

Las constantes de equilibrio han sido determinadas para muchas reacciones. Un alto valor de K para un equilibrio, señala que la reacción se produce hacia la derecha (alta formación de productos), mientras que si K es pequeño, la formación de productos es baja.

La conservación de un equilibrio puede ser alterada aplicando una fuerza: que modifique al sistema. Esta fuerza puede ser la temperatura, presión o concentración de uno de los reaccionantes.

Los efectos de estas fuerzas pueden predecirse mediante el principio de Le Chatelier, el cual establece que:

"Un equilibrio químico se desplazará en la dirección que contrarreste los efectos de la fuerza que se aplique".

Un aumento de temperatura producirá un desplazamiento del equilibrio en la dirección que absorba calor. Un aumento en la presión producirá un cambio que favorezca la formación de aquellos participantes que ocupan el menor volumen (ejercen menos presión). Cuando se varía la concentración de uno de los participantes en la reacción, las concentraciones de los otros se reajustan de manera que se mantenga constante el valor de K. Si esto último se presenta, se dice que el equilibrio ha sido desplazado. Por ejemplo: la adición de sustancia A al equilibrio representado por la ecuación (3-1) requiere de una disminución de la concentración de B y un aumento en las concentraciones de C y 13 hasta alcanzar el equilibrio. En este nuevo equilibrio las nuevas concentraciones de A, 13, C y D, al ser introducidas en la ecuación (3-2), deben reproducir el valor de la constante de equilibrio para la reacción (3-1), a las mismas condiciones de presión y temperatura.

Cuando en un equilibrio químico intervienen sustancias sólidas y líquidas, estas no aparecen en la formula de K, solo las que cambian la concentración como los gases y las sustancias disueltas son las que forman parte de este equilibrio.

Ejemplos:

a) $PCl_{5(g)} \rightleftharpoons PCl_{3\,(g)} + Cl_{2(g)}$

$$K=\frac{[PCl_{3(g)}][Cl_{2(g)}]}{[PCl_{5(g)}]}$$

b) $CH_{4(g)} + 2H_2O_{(g)} \rightleftharpoons CO_{2(g)} + 4H_{2(g)}$

$$K=\frac{[CO_{2(g)}]\ \ [H_{2(g)}]^4}{[CH_{4(g)}]}$$

c) $CaCO_{3(s)} \rightleftharpoons CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$

$$K= [CO_{2(g)}]$$

c) $Zn_{(s)} + Cu_{(ac)}^{2+} \rightleftharpoons Cu_{(s)} + Zn_{(ac)}^{(2+)}$

$$K=\frac{[Zn_{(ac)}^{2+}]}{[Cu_{(ac)}^{2+}]}$$

Problema 1: complete la siguiente tabla teniendo en cuenta las relaciones estequiometrias de la reacción química:

$I_{2(g)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$

	I2	H2	HI
Moles iniciales	0.2	0.4	0.0
Moles finales	X	X	0.2

En el estado inicial no había HI y en el estado final hay 0.2 mol, lo cual nos indica que el sistema para llevar al equilibrio ha reaccionado, es decir, que se han gastado I2 y H2. Para calcular las moles de I2 y H2 tenemos que tomar en cuenta las relaciones de los coeficientes estequiométricos.

$I_{2(g)} + H_{2(g)} \rightleftharpoons 2HI_{(g)}$

(0.2-a) (0.4-a) (2a)

Planteamos la ecuación: “a” corresponde al número de moles consumidos de cada especie, es el mismo valor tanto para el yodo

como el hidrógeno debido a que ambos reaccionan en proporción estequiometria 1: 1. No obstante el Yoduro de hidrógeno formado corresponde a 2(a) ya que por un mol de cualquiera de los reactivos se forman 2 del producto. De esta manera:

2a=0.2, a=0.1 y de esta manera

moles finales $I_{2(g)}$ =(0.2-a)=0.1 ,moles finales $H_{2(g)}$=(0.4-a)=0.3

Problema 2: en un recipiente de dos litros está el siguiente equilibrio gaseoso:

$3M + 2N \leftrightarrow 2P + O$

	M	N	P	O
Iniciales	7.0	4.0	0.5	1.5
Equilibrio	4.0	X	X	X

Complete el cuadro y calcule el valor de equilibrio X

Moles de M:

7mol – 4 mol= 3mol

Moles de N:

$$\frac{\text{Mol de M}}{\text{Mol de N}} = \frac{3}{2}$$

$$\frac{3}{2} = \frac{3}{x}$$

X= 2 mol N

Equilibrio: 4-2= 2mol N equilibrio.

Moles de P:

$$\frac{\text{Mol de M}}{\text{Mol de P}} = \frac{3}{2}$$

$$\frac{3}{2} = \frac{3}{x}$$

X= 2 mol P

Moles de O:

$$\frac{\text{Mol de M}}{\text{Mol de O}} = \frac{3}{1}$$

$$\frac{3}{1} = \frac{3}{x}$$

X= 1 mol de O.

K= $P^2[O]$ / $[M]\ [N]^2$

K= 0.27

Problema 3: Consideremos el sistema: $A_{(g)} + B_{(g)} \rightleftarrows 2C_{(g)}$

Se realizó un experimento en el cual las concentraciones de A y B eran inicialmente 0.5 M y se encontró que al llegar al equilibrio la concentración de C era 0.4M. Calcular la concentración de A y B en el equilibrio y el valor de Kc. Asumir 1 L de solución.

$A_{(g)}+B_{(g)} \rightleftarrows 2C_{(g)}$

	A	B	C
Iniciales	0.5 M	0.5 M	0.0 M
Equilibrio	X1	X2	0.4 M

Procedemos:

$A_{(g)}+B_{(g)}$ 2C_((g))

(0.5 M-a) (0.5 M-a) (2a)

La cantidad consumida de cada reactivo corresponde a "a", es la misma tanto para A como para B, debido a que ambos reaccionan en proporciones 1:1. El producto generado es 2(a) porque por cada mol de reactivo se producen 2 moles de C. De esta manera:

$$2a=0.4\ M \qquad a=0.2$$

$$X1=X2=(0.5\ M-0.2)=0.3\ M$$

$$Kc=\frac{C^2}{(A)(B)}=\frac{0.4^2}{0.3\ (0.3)}=1.77$$

Problema 4: En un recipiente de 1L colocamos 0.5 moles de CO_2 y 0.5 moles de H_2 que pueden reaccionar según la ecuación:

$CO_{2(g)}+H_{2(g)} \rightleftarrows CO_{(g)}H_2O_{(g)}$ Kc= 1.44

	CO_2	H_2	CO	H_2O
Iniciales	0.5	0.5	0.0	0.0
Equilibrio	0.5-X	0.5-X	X	X

$$1.44=\frac{[x^2]}{[0.5-x]^2}$$

$$X= 0.27$$

$$CO_2 = H_2O = 0.5 - 0.27 = 0.23$$

$$CO = H_2O = 0.27$$

Problema 5: La constante Kc para la reacción:

$CO_{2(g)}+H_{2(g)} \rightleftharpoons CO_{(g)}+H_2O_{(g)}$ es 0.710 a 1000 K. Si se dejan reaccionar en un recipiente de 2 L, 2 moles de H_2, 1 mol de CO_2, 3 moles de H_2O y 2 moles de CO. ¿Cuales son las concentraciones en el equilibrio?

$\frac{[1.5][1]}{[0.5][1]}$ =3 Es mayor que Kc entonces la reacción va en el siguiente sentido

$CO_{2(g)} + H_{2\,(g)} \leftrightarrow CO_{(g)} + H_2O_{(g)}$

	CO2	H2	CO	H2O
Iniciales	0.5	1.0	1.0	1.5
Finales	0.5 + X	1.0 + X	1.0 - X	1.5 - X

$$\frac{[1.5\text{-}X][1.0\text{-}X]}{[1.0+X][0.5+X\ ]}=0.710$$

x=0.33

De esta manera, las concentraciones en equilibrio de las especies corresponden a:

$[CO_2]$=0.5+X=0.8M ,$[H_2\ ]$=1.0+X=1.3M ,[CO]=1.0-X=0.7M

$[H_2\ O]$=1.5-X=1.2M

Ejercicios de repaso

1. A cierta temperatura se introduce COCl en un recipiente de un litro se disocia en un 48% para formar CO y Cl_2 según la ecuación: $COCl_{(g)} \longleftrightarrow CO_{(g)} + Cl_{2\,(g)}$ ¿Cuanto vale Kc para esta reacción?

2. Inicialmente tomamos un recipiente con presión de PCl5 de 2 atm, que pueden reaccionar según la ecuación: $PCl_5 \longleftrightarrow Cl2_{(g)} + PCl_{3(g)}$, Kp= 620 ¿Cuál es la presión total en equilibrio?

Producto de solubilidad

En la mayoría de los métodos de análisis químico, se presenta un equilibrio químico entre la solución acuosa y el sólido. Por ello es importante analizar los efectos del agua y del sólido en la constante de equilibrio.

En las constantes de equilibrio no aparece el término que se refiere a la concentración del agua. Esto es debido a que estas-expresiones se aplican solamente a sistemas diluidos en los cuales la concentración del

agua es muy' grande si se compara con las otras concentraciones de las sustancias que participan en la reacción, por lo que se puede considerar constante la concentración del agua durante todo el análisis químico.

La concentración del sólido tampoco aparece en ningún término de la constante de equilibrio. En este caso, la expresión se aplica solamente cuando existe un exceso de la fase sólida en contacto con la solución acuosa. Por ejemplo, en el análisis gravimétrico, se forma un precipitado (sólido), el cual queda en contacto con la solución acuosa (solución saturada en el sólido). Esta constante de equilibrio es independiente de la cantidad de sólido y se denomina Producto de Solubilidad, Kps. Por ejemplo, en la disolución del cloruro de Plata (AgCl).

$$AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^{+}_{(ac)} + Cl^{-}_{(ac)}$$

Solución saturada en el sólido (precipitado)

La constante de equilibrio, según la ecuación (3-1) es:

$$K=\frac{[Ag^{+}_{(ac)}][Cl^{-}_{(ac)}]}{[AgCl_{(s)}]}$$

Análisis gravimétrico

Como el AgCl, tiene una solubilidad fija a la temperatura a la cual ocurre la disolución, este valor es constante y el producto de la constante de equilibrio por la concentración de AgC1 es una nueva constante, Kps:

$$K.[AgCl_{(s)}]=Kps= [Ag^{+}_{(ac)}][Cl^{-}_{(ac)}]$$

En un equilibrio químico la concentración de cualquier sólido, se encuentra combinada en Kps. Conociendo el valor del producto de solubilidad a una cierta temperatura, se puede calcular la solubilidad de las sales que son electrolitos fuertes poco solubles en agua. De una manera inversa, el producto de solubilidad se determina a partir de la solubilidad del sólido.

El producto de solubilidad ha sido determinado para muchas sales. Los ejemplos que siguen a continuación, ilustran algunas de las aplicaciones del producto de solubilidad.

Ejemplo 3.1

El valor del producto de solubilidad del cloruro de plata (AgCl) a 25°C es 1×10^{-10}. Calcular la solubilidad del cloruro de plata en el agua.

Como el cloruro de plata es un electrolito fuerte, la cantidad solubilizada en el agua, se disocia en sus iones, cloruro (Cl^{-}) y el ión plata (Ag^{+}); mediante el equilibrio:

$$AgCl_{(s)} \rightleftharpoons Ag^{+}_{(ac)} + Cl^{-}_{(ac)}$$

Las concentraciones de Ag+ y Cl- son iguales, y equivalen a la solubilidad; del cloruro de plata, en unidad molar.

$Kps= [Ag^{+}_{(ac)}][Cl^{-}_{(ac)}]$

Como: $[Ag^{+}_{(ac)}]=[Cl^{-}_{(ac)}]= S$ = Solubilidad

$Kps= S^2=1x10^{-10}$

$S= \sqrt{(1x10^{-10})}=1x10^{-5}M$

Ejemplo 3.2

El producto de solubilidad del sulfato de calcio ($CaSO_4$) a 25°C es $1.9x10_{-4}$ y la del sulfato de plomo $PbSO_4$ es 1.0 x -10^{-8}. Calcular la solubilidad del sulfato de calcio y del sulfato de plomo en el agua.

El sulfato de calcio, es un electrolito fuerte, se disocia en sus iones Ca^{2+} y $SO4^{2-}$, mediante el equilibrio:

$CaSO_{4(s)} \leftrightarrow Ca^{2+}_{(ac)}+SO^{2-}_{4(ac)}$

$PbSO_{4(s)} \leftrightarrow Pb^{2+}_{(ac)}+SO^{2-}_{4(ac)}$

El Kps es:

Para el $CaSO_4$ $Kps= [Ca^{2+}_{(ac)}][SO^{2-}_{4(ac)}]$

Para el $PbSO_4$ $Kps= [Pb^{2+}_{(ac)}][SO^{2-}_{4(ac)}]$

Como las concentraciones de los iones son iguales, y equivalentes a la solubilidad del sulfato de calcio y. del Sulfato de plomo:

$[Ca^{2+}_{(ac)}]=[SO^{2-}_{4(ac)}]= S_{CaSO4}$

$[Pb^{2+}_{(ac)}]=[SO^{2-}_{4(ac)}]= S_{PbSO4}$

$Kps = S^2$

$S_{CaSO4} = (Kps)^{½} = CaSO_4 = (1.9 \text{ x } 10\text{-}4)^{1/2} = 1.38 \text{ x } 10^{-2}$ M

$S_{PbSO4} = (Kps)^{1/2} = (1.0 \text{ x } 10^{-8})^{1/2} = 1 \text{ x } 10^{-4}$ M

De ambos ejemplos, se puede concluir que la solubilidad del sulfato de calcio es mayor que la del sulfato de plomo en el agua. Esto se deduce fácilmente con sólo observar el valor del producto de solubilidad de cada sal: el producto de solubilidad del sulfato de calcio es mayor que el del cloruro de plata. Este razonamiento es válido para cualquier caso, siempre y cuando se comparen sales con el mismo radical, es decir, se comparen puros sulfatos, puros carbonatos o puros sulfuros. Si se comparan sales diferentes carbonatos con sulfuros, o hidróxidos con sulfuros, se puede llegar a resultados erróneos.

Ejemplo 3.3

Comparar la solubilidad del hidróxido ferroso $Fe(OH)_2$ y la del cromato de plomo ($PbCrO_4$) cuyos productos de solubilidad son respectivamente 4 $x10^{-16}$ y 1 x 10^{-14}.

Para el $Fe(OH)_2$:

$Fe(OH)_{2(s)} \leftrightarrow Fe^{2+}_{(ac)} + 2OH^{-}_{(ac)}$

Kps= $[Fe^{2+}_{(ac)}]\ [OH^{-}_{(ac)}]^2$,$[OH^{-}_{(ac)}]=2[Fe^{2+}_{(ac)}]$ por tanto Kps=$4[Fe^{2+}_{(ac)}]^3$,[-$Fe^{2+}_{(ac)}$]=S

$$S_{Fe(OH)2}=\sqrt[3]{\frac{4x10^{-16}}{4}}=4.6x10^{-6}$$

Para el $PbCrO_4$:

$PbCrO_{4(s)} \leftrightarrow Pb^{2+}_{(ac)} + CrO^{2+}_{(ac)}$

Kps=$[Pb^{2+}_{(ac)}][Cr^{2-}_{4(ac)}]$,$[Cr^{2-}_{4(ac)}]=[Pb^{2+}_{(ac)}]$ por tanto Kps=$[Pb^{2+}_{(ac)}]^2$,$[Pb^{2+}_{(ac)}$=S

S=$\sqrt{(1x10^{-14}}$

S= 10^{-7}M

Por lo tanto, el hidróxido a pesar de tener menos Kps tiene una mayor solubilidad.

Ejemplo 3.4

La solubilidad del hidróxido de Fe(III) ($Fe(OH)_3$) a 25°C en el agua es 1.96 x 10^{-1} M. ¿Cual es el producto de solubilidad del hidróxido de hierro de acuerdo con el equilibrio"

$Fe(OH)_{3(s)} \leftrightarrow Fe^{3+}_{(ac)} + 3OH^{-}_{(ac)}$

Si S es la solubilidad del hidróxido de hierro III, entonces de acuerdo con la reacción:

$[Fe^{3+}_{(ac)}]=S$

$[OH^{-}_{(ac)}]=3S$

Por lo tanto:

Kps= $[Fe^{3+}_{(ac)}]\ [3OH^{-}_{(ac)}]^3$

Kps = S x $(3S)^3$ — S x 3^3 x S^3 = 27 x S^4

Kps = 27 x S^4 = 27 x $(1.96 \times 10^{-10})^4$

Kps = 3.98 x 10^{-38}

Ejemplo 3.5

Al mezclar 25 mL de cloruro de bario ($BaCl_2$) 0.012 M con 50 mL de sulfato de plata ($AgSO_4$) 0.01 M. Se presenta la reacción:

$BaCl_{2(ac)} + Ag_2SO_{4(ac)} \leftrightarrow BaSO_{4(s)} + 2AgCl_{(s)}$

Los productos de solubilidad del sulfato de bario ($BaSO_4$) y del cloruro de plata (AgCl) son 1.5 x 10^{-9} y 1.7 x 10^{-10} , respectivamente.

Alcanzado el equilibrio, se procede a filtrar la mezcla de reacción, obteniéndose un precipitado y una solución saturada.

Determinar:

a) Composición del precipitado

b) Composición de la solución saturada.

Datos: Peso Molecular $BaSO_4$=233.4 g mol^{-1}

Peso Molecular AgCl = 143.3 g mol^{-1}

$BaCl_2$ y el Ag_2SO_4 son dos electrolitos fuertes, por lo tanto se disocian en sus iones:

$BaCl_{2(s)} \rightarrow Ba^{2+}_{(ac)} + 2Cl^{-}_{(ac)}$

$Ag_2SO_{4(s)} \rightarrow 2Ag^{+}_{(ac)} + SO^{-2}_{4(ac)}$

Moles Iniciales:

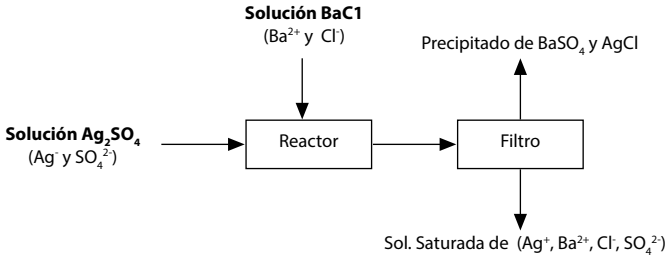
ION	MOLES INICIALES
Ba^{2+}	2 5x10^{-3} L x 0.012 mol L^{-1} = 3x10^{-4} moles
Cl^{-}	moles Cl^{-} = 2 x moles Ba_2^{+}= 6 x 10^{-4} moles
SO_4^{2-}	5 0x10^{-3} L x 0.01 mol L^{-1} := 5x10^{-4} moles
Ag^{+}	moles Ag^{+} = 2 x moles SO_4^{2}- = 2 x 5x10^{-4}= 10 x 10^{-4} moles

Sales Formadas:

	$BaSO_4$		AgCl	
ION	Ba_2^{+}	$SO4_2^{-}$	Ag^{+}	Cl^{-}
Iniciales	3 x 10^{-4} moles	5 x 10^{-4} moles	10 x 10^{-4} moles	6 x 10^{-4} moles
Reacción	3 x 10^{-4} moles	3 x 10^{-4} moles	6 x 10^{-4} moles	6 x 10^{-4} moles
Exceso		2 x 10^{-4} moles	4 x 10^{-4} moles	
Moles formados de la sal	3 x 10^{-4} moles		6 x 10^{-4} moles	

Como los productos de solubilidad son más pequeños, la cantidad solubilizada del $BaSO_4$ vs la del AgCl es muy pequeña, los moles de SO_4^{2-} y de Ag^{+} son prácticamente los mismos que no reaccionaron. A partir de los Kps se puede encontrar la concentración de Ba^{2+} y Cl^{-} ya que debe recordarse que al existir precipitación, la solución debe estar saturada en estos iones.

El siguiente esquema se puede emplear para resolver el problema:



El volumen final de la solución saturada, suponiendo que los volúmenes son aditivos y que las pérdidas en el precipitado son despreciables es:

V_{final} solución saturada $= 25 \times 10^{-3}$ L + 50×10^{-3} L

$= 75 \times 10^{-3}$ L

Las concentraciones de los iones $S0_4^2$ y Ag+ al final de la reacción son: 2×10^{-4}mol y $4x10^{-4}$ mol respectivamente

$$[SO_4]^{-2} = \frac{2x10^{-4}mol}{75 \times 10^{-3}L} = 2.6 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[Ag^+] = \frac{4x10^{-4}mol}{75 \times 10^{-3}L} = 5.3 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Las concentraciones de los otros iones, se calculan empleando los productos de solubilidad.

Kps $BaSO_4$=$[Ba^{2+}]$ $[SO_4^{2-}]$, $[Ba]=\frac{Kps\ BaSO_4}{[SO_4]} = \frac{1.5x10^{-9}}{2.6X10^{-3}}$ =5.8 X10-7M

Kps AgCl= [Ag+] [Cl-]

Cl= Kps AgCl / [Ag]= $\frac{1.7x10^{-10}}{5.3x10^{-3}} = 3.2 \times 10^{-8}$M

Composición de la solución saturada (en BaSO4 y AgCl)

SO_4^{2}- = 2.6×10^{-3}M

Ag^+= 5.3×10^{-3}M

Ba^{2+}= 5.6×10^{-7}M

Cl-= 3.2×10^{-8}M

En el precipitado hay $BaSO_4$ y AgCl:

g $BaSO_4$= mol x PM = 3×10^{-4}mol x 233.4 g mol^{-1} g = 0.070 g

g AgCl= mol x PM = 6×10^{-4}mol x 193.3 g mol^{-1}= 0.086 g

Peso del precipitado= g $BaSO_4$ + g AgCl= 0.070g + 0.086= 0.156 g

Composición del precipitado:

%$BaSO_4$= 0.070/0.156 x100=44.87%

%AgCl= 0.086/0.156 x100=55.13%

Ejemplo 3.6

Se mezclan 100 mL de carbonato de sodio (Na_2CO_3) 0.1 M con 250 mL de cloruro de bario ($BaCl_2$) 0.04 M, formándose carbonato de bario ($BaCO_3$) y cloruro de sodio (NaCl) mediante la reacción:

$Na_2CO_{3(ac)} + BaCl_{2(ac)} \leftrightarrow BaCO_{3(s)} + 2NaCl_{(ac)}$

a) Si el Kps de $BaCO_3$ es 8 x 10^{-9}, calcular la concentración de cada uno de los iones presentes en la solución saturada de $BaCO_3$.

b) Gramos de Ba_2+ en la solución.

c) Gramos de precipitado, al filtrar el producto de la reacción.

Datos: Peso Molecular $BaCO_3$ 197.4 g mol^{-1}

Peso Atómico del Ba 137.4 g mol-1

Na_2CO_3 y el $BaCl_2$ son electrolitos fuertes, que se encuentran disociados

$Na_2CO_3(s) \rightarrow 2Na_{(ac)}^{+} + CO_{3(ac)}^{2-}$ $\quad$ $Ba\,Cl_{2(s)} \rightarrow Ba^{2+}_{(ac)} + 2Cl^{-}_{(ac)}$

Moles iniciales:

IÓN	MOLES INICIALES
CO_3^{2-}	100 x10^{-3} L x 0.01 mol L^{-1} =1x10^{-2} moles
Na^+	Moles Na^+ = 2 x moles CO^{32-} = 2x10^{-2} moles
Ba^{2+}	250 x10^{-3} L x 0.04 mol L^{-1} = 1x10^{-2} moles
Cl^-	Moles Cl- = 2 x moles Ba_2+ = 2.x 10^{-2} moles

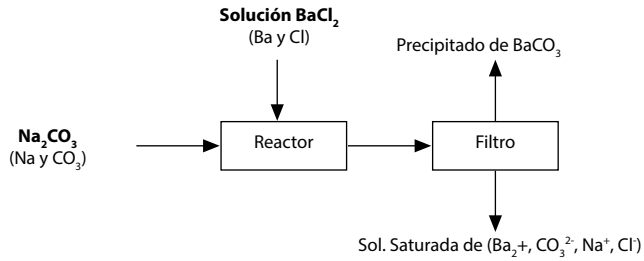
Sales Formadas

IÓN	MOLES INICIALES
CO_3^{2-}	100 x10^{-3} L x 0.01 mol L^{-1} =1x10^{-2} moles
Na^+	Moles Na^+ = 2 x moles CO_3^{2-} = 2x10^{-2} moles
Ba_2^+	250 x10^{-3} L x 0.04 mol L^{-1} = 1x10^{-2} moles
Cl^-	Moles Cl^- = 2 x moles Ba^{2+} = 2.x 10^{-2} moles

Sales Formadas

	$BaCO_3$		**NaCl**	
IÓN	**Ba**	**CO_3^{2-}**	**Na^+**	**Cl^-**
Iniciales	1 x 10^{-2} moles	1 x 10^{-2} moles	2 x 10^{-2} moles	2 x 10^{-2} moles
Reacción	1 x 10^{-2} moles	1 x 10^{-2} moles	2 x 10^{-2} moles	2 x 10^{-2} moles
Exceso				
Moles formados de la sal	1 x 10^{-2} moles		2 x 10^{-2} moles	

El $BaCO_3$ es poco soluble y precipita. El NaCl es un electrolito fuerte, por lo tanto se disocia en sus iones, lo cuales permanecen en la solución. Un esquema del proceso se muestra a continuación:



Solución Saturada

Existen $2x10^{-2}$ moles de Na^+ y $2x10^{-2}$ moles de Cl^-, la concentración de ellos es:

$$[Na^+] = \frac{2x10^{-2} \text{ moles}}{350x10^{-3} \text{ L}} = 6 \text{ x } 10^{-2} \text{ M} = [Cl^-]$$

La concentración del Ba^{2+} y CO_3^{-2} se calcula por medio del producto de solubilidad:

$Kps = [Ba^{2+}_{(ac)}]\ [CO_3^{-}\ 2_{(ac)}]$

Si S = solubilidad del $BaCO_3$ entonces:

$Kps = S \text{ x } S = S2 = 8 \text{ x } 10^{-9}$

luego:

$[Ba^{2+}] = [CO_3^{-2}] = 8.94 \text{ x } 10^{-5}$ M

a) Las concentraciones de cada uno de los iones en la solución saturada es:

$[Na^+] = 6 \text{ x } 10^{-2}$ M

$[Cl^-] = 6 \text{ x } 10^{-2}$ M

$[Ba^{2+}] = 8.94 \text{ x } 10^{-5}$ M

$[CO_3^{-2}] = 8.94 \text{ x } 10^{-5}$ M

b) Como el volumen de solución saturada es:

100mL + 250mL = 350mL = 350x10-3L

Los gramos de ion barios son:

Gramos de $Ba^{2+} = 8.94 \text{ x } 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ x } 350 \text{ x } 10^{-3} \text{ L x } 1.749 \text{ g mol}^{-1}$ $= 4.3 \text{ x } 10^{-3}$ g = 4.3 mg

c) Se forman 1 x 10^{-2} mol de $BaCO_3$, se puede observar de acuerdo con el cálculo anterior que la cantidad disuelta de carbonato de bario es muy pequeña, luego en el precipitado se puede considerar que hay 1 x 10_{-2} mol de $BaCO_3$.

g $BaCO_3$ = 1 x 10^{-2} mol x 197.4 g mol^{-1}

= 1.97 g

Si se desea calcular la cantidad disuelta de BaCO3, se tiene:

$BaCO_3$ solución = 8.94 x 10^{-5} mol L^{-1} x 350 x 10^{-3}L x 197.4 g mol^{-1}= 0.006 g

$$\%\text{disuelto}=\frac{0.006\text{g}}{1.97\text{g}} \text{ x } 100 = 0.31\%$$

Este valor es muy pequeño, lo cual hace correcta la suposición que todo el BaCO3 se encuentra como precipitado.

Factores que influyen en la solubilidad de los precipitados

En un análisis gravimétrico la variable más importante es la solubilidad' del precipitado. Cuanto más insoluble sea, menores son las pérdidas de éste por solubilidad en la solución saturada. Se recomienda emplear el análisis gravimétrico cuando el producto de solubilidad del precipitado es menor de 10^{-6}, si es mayor se debe recurrir a otros métodos de análisis ya que, si las pérdidas por solubilidad son grandes, los resultados no son exactos.

- Los factores que influyen en la solubilidad de los precipitados son:

El ión común

- La concentración del ión de hidrógeno (pH)

La temperatura

- El solvente
- La formación de iones complejos.

El efecto de los cuatro primeros se discute a continuación, el de la formación de iones complejos se discute en el capítulo 5.

Efecto del ión común

Aplicando el principio de Le Chatelier se puede conocer el efecto del ión común sobre la solubilidad de un precipitado. El empleo de una alta concentración de un determinado electrolito fuerte, el cual tiene un ión común con el precipitado implica un desplazamiento en la concentración de uno de los iones del precipitado con el propósito de mantener el equilibrio. Al agregar el electrolito, lo que se hace es incrementar la concentración de uno de los iones del precipitado con el propósito de mantener el equilibrio químico. Al agregar el electrolito, lo que se hace es incrementar la concentración de uno de los iones (ión común), por lo que la concentración del otro ión del precipitado, debe disminuir para mantener constante el valor del Kps.

Ejemplo 3.7

El producto de solubilidad del floruro de calcio (CaF_2) es 4 x 10-11 en agua a 25°C. Determinar:

La solubilidad del fluoruro de calcio

Si se agrega 0.1 mol de fluoruro de sodio (NaF), la nueva solubilidad del fluoruro de calcio. El volumen de solución saturada es 100 mL.

La reacción de disociación del CaF_2 es:

$CaF_{2(s)} \leftrightarrow Ca_{(ac)}^{2+} + 2F_{(ac)}^{-}$

Si S es la solubilidad del CaF_2 en agua, entonces de acuerdo con la reacción:

$[Ca^{2+}] = S$, $[F^-] = 2S$, $Kps = [Ca^{2+}]\,[F^-]^2$, $Kps = [S]\,[2S]^2 = 4S^3$

$$S = \sqrt[3]{\frac{4x10^{-11}}{4}} = 2.2 \text{ x } 10^{-4} \text{ M}$$

Esta es la solubilidad del CaF_2 en agua pura.

Al agregar fluoruro de sodio, se está añadiendo un ion común al precipitado, F^-, por lo que se desplaza el equilibrio, disminuyendo la concentración del ion no común (Ca^{2+})

$$F^- = \frac{0.1\text{mol}}{100x10^{-3}\text{L}} = 1\text{M} \approx [F_{(ac)}^-]$$

Se puede observar que esta nueva concentración es mucho mayor que la solubilidad del fluoruro de calcio en agua pura.

A partir del producto de solubilidad, se calcula la nueva solubilidad del fluoruro de calcio.

$Kps= [Ca^{2+}_{(ac)}]x1^2$

$Kps= S= 4x10^{-11}$

La solubilidad disminuye considerablemente, y se puede concluir, que el CaF no es soluble en agua con fluoruro de sodio.

En un análisis gravimétrico no existen pérdidas por solubilidad, cuando se emplea un electrolito fuerte, que tenga un ión común con el precipitado, a una alta concentración.

Efecto de la concentración del ión hidrógeno (ph)

La concentración del ión hidrógeno es una de las variables que más influye en la solubilidad de un precipitado. Hay dos tipos de efectos:

a) El efecto del ion común, cuando el ion OH^- o el H^+ forman parte del precipitado.

b) Cuando los iones del precipitado reaccionan con los iones OH^- o H^+ provenientes del agua. Ello se observa en aquellos compuestos que son sales que provienen de ácidos débiles. En este caso, se presenta más de un equilibrio y la determinación de la solubilidad del precipitado es un problema bastante complejo, como se muestra a continuación.

Ejemplo 3.8

Comparar la solubilidad del sulfato de plomo $PbSO_4$ en ácido y en agua pura. El producto de solubilidad del $PbSO_4$ en agua pura es 1.6 x 10^{-8}. La constante de disociación del HSO_4^- es 1.2 x 10^{-2}. La reacción de equilibrio en el agua pura es:

$PbSO_{4(s)} \leftrightarrow Pb^{2+}_{(ac)} + SO_4^{2-}{}_{(ac)}$

$Kps = [Pb^{2+}_{(ac)}]\ [SO_4^{2-}{}_{(ac)}]$

En el equilibrio $[Pb^{2+}] = [SO_4^{2-}] = S$

Por lo tanto: $Kps = S \times S = S^2$

$S= \sqrt{Kps}$

$\sqrt{(1,6 \times 10\ -8)} = 1.3 \times 10^{-4}M$

Cuando se añade ácido nítrico al sistema los iones sulfato reaccionan con los iones hidrogeno provenientes del ácido.

$H^+_{(ac)}+SO_4^{2-}{}_{(ac)} \leftrightarrow HSO_{4(ac)}^-$

Si el ion $HSO_{4(ac)}^-$ reacciona con otro ion $H^+_{(ac)}$, se forma el ácido sulfúrico:

$HSO_{4\,(ac)}^{-} + H_{(ac)}^{+} \leftrightarrow H_2SO_{4(ac)}$

Esta reacción no es importante, porque el ácido sulfúrico es un electrolito fuerte y se disocia en sus iones, es decir en la solución existe solamente iones $HSO_{4\,(ac)}^{-}$ y $H^{+}_{(ac)}$.

La solubilidad del sulfato de plomo viene dada por la concentración de iones $Pb^{2+}_{(ac)}$ o $SO_4^{2-}{}_{(ac)}$ en la solución. Debe recordarse que en este caso, el ion $SO_4^{2-}{}_{(ac)}$ reacciona con $H^{+}_{(ac)}$ y con los $HSO_{4\,(ac)}^{-}$.

Luego la nueva solubilidad del PbSO4 en ácido nítrico es:

$SHNO_3 = [Pb^{2+}] = SO_4^{2-}{}_{(ac)} + HSO_{4\,(ac)}^{-}$ (3-3)

A partir de la constante de disociación del HSO_{4-} se puede establecer una nueva ecuación:

$HSO_4{-}_{(ac)} \leftrightarrow H+_{(ac)} + SO_4 2-_{(ac)}$

$$Kd = \frac{[H_{(ac)}^{+}][SO_{4(ac)}^{2-}]}{[HSO_{4(ac)}^{-}]} = 1.2 \times 10^{-2} \qquad (3\text{-}4)$$

$$HSO_{4\,(ac)}^{-} = \frac{[H_{(ac)}^{+}][SO_{4(ac)}^{2-}]}{Kd} \qquad (3\text{-}5)$$

Sustituyendo la ecuación (3-5) en (3-3) se obtiene:

$$SHNO_3 = \frac{[SO_4^{2-}] + [H_{(ac)}^{+}][SO_{4(ac)}^{2-}]}{Kd}$$

Como $SHNO_3 = [Pb^{2+}_{(ac)}]$

$$[Pb^{2+}{}_{ac)}] = \frac{[SO_4^{2-}] + [H_{(ac)}^{+}][SO_{4(ac)}^{2-}]}{Kd}$$

Pero, de acuerdo con el producto de solubilidad en agua pura,

$$[SO_{4(ac)}^{2-}] = \frac{Kps}{[Pb_{(ac)}^{2+}]} \qquad (3\text{-}7)$$

Sustituyendo (3-7) en (3-6)

$$[Pb2^{+}_{(ac)}] = \frac{KpS}{([Pb_(_{(ac)})\text{^}(2+)\ ])} + \frac{[H_{(ac)}^{+}]Kps}{Kd[Pb_{(ac)}^{2+}]}$$

$$[Pb^{2+}_{(ac)}] = \frac{1}{[Pb_{(ac)}^{2+}]} \quad (Kps + \frac{Kps}{Kd}[H^{+}]$$

$[Pb^{2+}_{(ac)}] = Kps + Kps/Kd[H^{+}]$

$[Pb^{2+}_{(ac)}] = Kps + Kps/kd[H^{+}]^{1/2}$

La concentración del H^+ se conoce a partir de la concentración del ácido nítrico empleado (electrolito fuerte), por lo tanto cuanto mayor sea la concentración del ácido, mayor es la concentración del Pb^{2+} en solución y la solubilidad del sulfato de plomo será mayor en ácido nítrico que en agua pura.

Por ejemplo, si se añade HNO_3 0.1 M:

$[Pb^{2+}]=(Kps + Kps/Kd\ [H^+.])^{1/2}$

$[Pb^{2+}]=(1.6x10^{-8}+(1.6x10^{-8}x0.1)/1.2x10^{-2}))1/2[Pb^{2+}]=SHNO_3=3.9x10^{-4}M$

Efecto de la temperatura

Generalmente la solubilidad de los precipitados se determina a 25°C. Este valor es menor que el encontrado a mayores temperaturas (Figura 3.1).

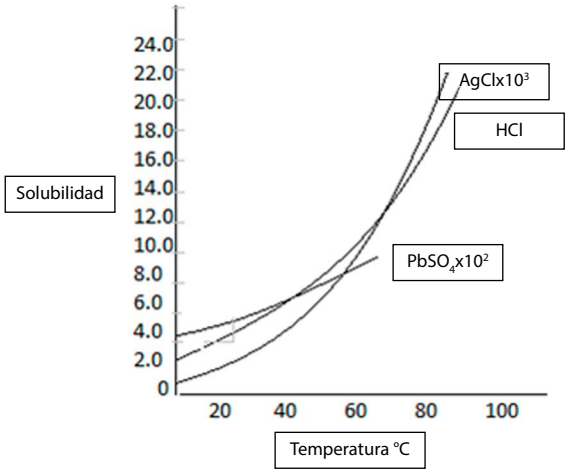


Figura 3.1. Efecto de la Temperatura sobre la Solubilidad.

En un análisis gravimétrico los precipitados se obtienen a una temperatura mayor que la ambiente, con el propósito de eliminar impurezas en el precipitado. Cuando los compuestos precipitados no son lo suficientemente insolubles, las pérdidas que resultan de tal técnica conducen a falsos resultados.

En este caso, las operaciones de filtrado y lavado se deben llevar a cabo a temperatura ambiente e incluso se recomienda emplear hielo, para evitar grandes pérdidas por solubilidad. Por ejemplo, esta técnica

se emplea para precipitados de sulfato de plomo (PbSO4) y fosfato amónico magnésico (MgNH4PO4), los a temperaturas entre 50-80°C.

Efecto del solvente

La solubilidad de la mayoría de los compuestos orgánicos es menor en disoluciones de solventes orgánicos que en el agua pura (Tabla 3.1). Sin embargo, en el análisis gravimétrico es evitado el uso indiscriminado de solventes orgánicos, ya que ello reduce la solubilidad de otros compuestos solubles, produciendo la contaminación del precipitado.

Tabla 3.1. Solubilidad del sulfato de calcio en soluciones acuosas de alcohol metílico

Concentración de alcohol metilico (% en peso)	Solubilidad de caso4 g/100 ml de disolvente
0.0	0.208
6.2	0.10
13.6	0.044
33.0	0.0052
41.0	0.0029

Operaciones unitarias en un análisis gravimétrico.

En la ingeniería Química las operaciones unitarias las constituyen los diversos métodos de separación, homogenización y transporte empleados en un proceso. Las operaciones unitarias más importantes son: la destilación, evaporación, secado, filtración y mezclado. En este caso, el proceso es el análisis gravimétrico y las operaciones unitarias están representadas por las etapas de disolución y separación requeridas en un proceso de análisis químico.

De acuerdo con el capítulo 1, en un proceso de análisis gravimétrico, se presentan las siguientes etapas:

A. Selección y preparación de la muestra.
B. Disolución y separaciones necesarias.
  B.1 Preparación de la disolución
  B.2 Precipitación
  B . 3 Digestión
  B.4 Filtración
  B.5 Lavado
  B.6 Secado o calcinación
C. Medición y cálculos

OPERACIONES UNITARIAS

La selección y preparación de la muestra es una etapa común para todos los análisis químicos. A continuación se estudian las otras etapas de una manera específica para mi análisis gravimétrico.

Preparación de la disolución

Las condiciones requeridas en una disolución para un análisis gravimétrico son: baja solubilidad y buena filtrabilidad del precipitado.

Los factores a considerar son:

-Volumen de la solución durante la precipitación.

- Concentración de la sustancia a ser precipitada.
- Presencia de otras sustancias.
- Temperatura y pH.

Estos factores controlan la solubilidad de un precipitado e influyen en la precipitación de la sustancia a analizar.

Precipitación

El precipitado obtenido en un análisis gravimétrico debe llenar los siguientes requisitos:

- Debe ser lo suficientemente insoluble para que las pérdidas por solubilización sean despreciables.
- Debe estar formado por cristales de gran tamaño, que puedan ser filtrados con facilidad.
- La contaminación con otros constituyentes debe ser mínima.

Cuando se añade una solución de la gente precipitarte a una solución para

- formar un precipitado, la precipitación se efectúa en una serie de pasos. Primero, se produce una sobresaturación, es decir, la concentración de la sal en la solución es mayor que la concentración en una solución saturada. Esta es una condición de equilibrio metaestable, no común, en la cual no hay precipitación por ausencia de núcleos, los cuales son necesarios para formar un cristal. El sistema busca alcanzar la condición de equilibrio común, la saturación. Por ello, se inicia la nucleación.

La nucleación, etapa que da origen a un cristal, se inicia con un agrupamiento de partículas para producir núcleos microscópicos de fase sólida (cristal). Mientras más elevado sea el grado de sobresaturación, mayor será la velocidad de nucleación (Figura 3.2). La formación de un número mayor de núcleos por unidad de tiempo, da lugar a cristales de pequeño tamaño, lo que favorece la contaminación del precipitado.

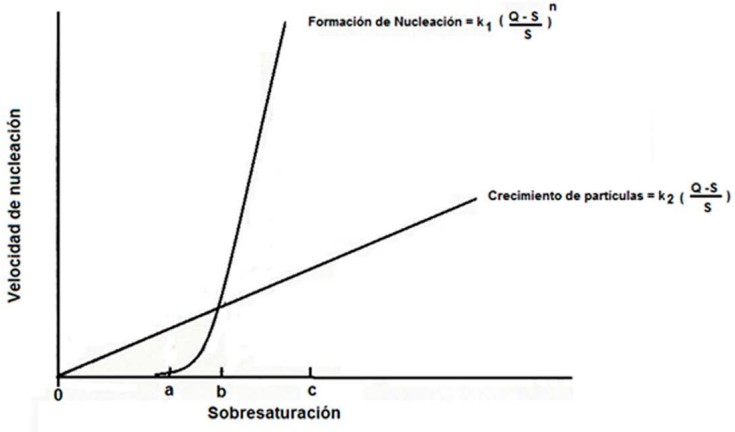


Figura 3.2. Velocidad de nucleación y crecimiento de las partículas como una función de la sobresaturación.

La nucleación puede introducirse con partículas de polvo, raspando la superficie del recipiente o añadiendo semillas de precipitado (no hacerlo nunca en el caso de análisis gravimétrico).

Después de la nucleación, el núcleo inicial, comienza a crecer hasta formar un cristal. Mientras mayor sea la sobresaturación, mayor será la velocidad de crecimiento del cristal (Figura 3.2). Al aumentar la velocidad de crecimiento, hay más probabilidades de que se formen cristales con alto grado de contaminación.

Von Weimarn descubrió que el tamaño de partículas de los precipitados es proporcional a la sobresaturación relativa de la solución durante el proceso de precipitación.

$$\text{Sobresaturación relativa} = \frac{Q-S}{S}$$

En donde Q es la concentración de los reactives antes de que se produzca la precipitación o sobresaturación, S es la concentración de la solución saturada. Esta relación se llama relación de Von Weimarn.

Cuando una solución está sobresaturada, se forma un gran número de partículas pequeñas y la velocidad de nucleación es alta:

Sobresaturación Alta	-Muchos cristales pequeños. (Malas condiciones de filtración y elevada contaminación del precipitado).
Sobresaturación Baja	-Pocos cristales de gran tamaño. (Buenas condiciones de filtración poca, contaminación del precipitado).

Evidentemente es conveniente que Q tenga un valor bajo y S tenga un valor alto durante la precipitación. Esto se logra si:

1. La precipitación se hace en una solución diluída. Así el valor de Q se mantiene bajó.

2. Los agentes precipitantes (tabla 3.2), se añaden lentamente, con una buena agitación. El valor de Q es pequeño y las altas concentraciones de reactivos se controlan agitando.

3. Se precipita a una temperatura mayor a la ambiente, por lo que se aumenta S. La solubilidad no debe ser demasiado elevada. La precipitación puede efectuarse con la solución caliente, y después ésta puede enfriarse para que la precipitación sea cuantitativa.

4. La precipitación debe efectuarse al pH más bajo posible para que sea cuantitativa. Como se demostró anteriormente, el pH incrementa la solubilidad de algunos precipitados, lo que implica grandes pérdidas por solubilización. Estos debe evitarse en un análisis gravimétrico. Al efectuar la precipitación, se añade un poco más de agente precipitante para disminuir la solubilidad por efecto del ion común y asegurar una precipitación total. Cuando se conoce la cantidad aproximada de sustancia que se va a determinar se añade un 10% de exceso de agente precipitante.

La totalidad de la precipitación se comprueba esperando hasta que el precipitado se ha asentado y añadiendo unas cuantas gotas de agentes precipitante para que la solución se aclare. Si no se forma más precipitado, la precipitación se considera total.

TABLA 3.2. Agentes precipitantes inorgánicos

Agente precipitante	Elemento precipitado (la forma pesada es indicada entre parantesis
NH_2	Be(BeO). Al(Al_2O_3).Fe(Fe_2O_3).Sn(SnO_2). Cr(Cr_2O_3)
N_2S	Cu(CuO). Zn(Zn o $ZnSO_4$). As(As_2O_3 o As_2O_5)
$(NH_4)_2S$	Hg(HgS). Co(Co_3O_4)
$(NH_4)_2PO_4$	Mg($Mg_2P_20_7$).Al($AlPO_4$). Mn($Mn_2P_2O_7$). Zn($Zn_2P_2O_7$)
H_2SO_4	Mn.Sr. Cd. Pb. Ba
$H_2C_2O_4$	Ca(CaO). Sr(SrO). Th(ThO_2)
$NaHCO_3$	Ru. Os. Ir
HCl	Ag(AgCl). Hg(Hg_2Cl_2). Na(NaCl)
$AgNO_3$	Cl(AgCl). Br(AgBr). I(AgI)
NO_3	Sn(SnO_2)
$BaCl_2$	SO_4^{-2} ($BaSO_4$)

Digestión del precipitado

La solubilidad de los cristales muy pequeños es mayor que la de los cristales de mayor tamaño. Cuando se permite que el precipitado repose en presencia del licor madre (la solución de la cual se formó), los cristales de mayor tamaño crecen a expensas de los más pequeños. Este proceso se llama digestión del precipitado.

La digestión suele efectuarse a temperaturas elevadas para que el proceso sea más rápido, aunque en algunos casos, se efectúa a temperatura ambiente. Con ellos se logran buenas condiciones para la filtración y un precipitado de gran pureza.

Impurezas en los precipitados

El precipitado de un análisis gravimétrico, se obtiene mediante la combinación de una gran cantidad de sustancias. Este está contaminado en mayor o menor grado por otros iones presentes en el proceso de precipitación (Tabla 3.3)

Tabla 3.3 Ejemplos de de Análisis Gravimétrico

Sustancia analizada	Precipitado que se forma	Precipitado que se pesa	Impurezas
Fe	$Fe(OH)_3$	Fe_2O_3	Al, Ti, Cr
Al	$Al(OH)_3$	Al_2O_3	Fe, Ti, Cr
Ca	CaC_2O_4	CaC_{O3} ó CaO	Todos los metales
Mg	$MgNH4PO_4$	$Mg_2P_2O_7$	Todos los metales
Zn	$ZnNH_4PO_4$	$Zn_2P_2O_7$	Todos los metales excepto el Mg
Ba	$BaCrO_4$	$BaCrO_4$	Pb
SO_42-	$BaSO_4$	$BaSO_4$	NO^{3-}, PO_4^{3-}, ClO^{3-}
Cl-	AgCl	AgCl	Br-, I-, SCN-, CN-, S^{2-}
Ag	AgCl	AgCl	Hg (I)
PO_43-	$MgNH_4PO_4$	$Mg_2P_2O_7$	MoO_4^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, K^+

En un análisis gravimétrico, el nivel de contaminación debe ser lo más mínimo posible a fin de evitar una alteración apreciable en el peso del precipitado. La exactitud de un análisis gravimétrico depende del grado de contaminación del precipitado. A mayor pureza, mayor exactitud en los resultados

La contaminación se produce por:

1. Formación de otros precipitados. En la solución existen otros compuestos que también pueden precipitar al ser añadido al agente precipitante. Si los valores de los productos de solubilidad de los precipitados con posibilidad de formarse son muy cercanos, no es posible evitar la precipitación de otros compuestos.

2. Arrastre de sustancias normalmente solubles por parte del precipitado. Este fenómeno se denomina coprecipitación. El empleo de análisis gravimétrico como método de análisis depende de la no presencia de estas dos causas de contaminación. En caso contrario, se debe recurrir a otros métodos de análisis.

Lavado y filtrado de precipitados

Muchas de las impurezas presentes en los precipitados de un análisis gravimétrico, son eliminadas lavando el precipitado. Finalizada la precipitación se lava el precipitado y se efectúa una prueba para comprobar si el lavo ha sido completo. Esta consiste en lo siguiente: después de varios lavados con pequeños volúmenes de líquido, se

recogen unas cuantas gotas de filtrado en un tubo de ensayo con la finalidad de medir la eficiencia del lavado. Por ejemplo, cuando se determina el ion cloruro mediante precipitación con nitrato de plata, el filtrado se prueba añadiendo cloruro de sodio para comprobar si hay exceso del ion de plata, lo que asegura una precipitación total.

En un análisis gravimétrico, la cantidad de precipitado obtenido es pequeña. Los filtros empleados son diversos tipos. En la figura 3.3 se muestran el crisol de Gooch, el crisol de vidrio sintetizado y el crisol de filtro de porcelana. Los crisoles de vidrio no se recomiendan para soluciones alcalinas concentradas, ya que son atacados por estas soluciones.

Los precipitados gelatinosos no deben filtrarse en crisoles porque ellos tapan los poros. Aun empleando de la centrifuga (Figura 3.4) es de gran utilidad.

En la filtración con papel filtro es conveniente emplear el papel filtro del tipo de cenizas. Este al calcinarse deja de precipitado en una forma apropiada para ser pesado. Para cada tipo de precipitado existe un determinado papel filtro (Tabla 3.4)

Figura 3.3 Crisoles de filtración: De izquierda a derecha, Crisol de vidrio sinterizado, Crisol de Gooch

Figura 3.4. Centrifuga

TABLA 3.4. Tipos de papel de filtro

Tipo de precipitado	Whatman	Schliecher y shuell
Muy fino	N#42	N#589 (Cinta azul y roja)
Pequeño o medio	N#40	N#589 (Cinta blanca)
gelatinoso o cristales	N#41	N#589 (Cinta negra)

Secado o calcinación del precipitado

El precipitado obtenido en un análisis gravimétrico debe estar seco al momento de ser pesado. Una vez lavado, se calienta en una estufa (Figura 3.5) a una temperatura entre los 105 -110 ˚C para eliminar la humedad.

Una vez seco el precipitado, puede pesarse si este se encuentra en la forma apropiada para ser pesado. Por ejemplo el precipitado no debe ser un cristal hidratado. Cuando los cristales están hidratados, el agua de hidratación se elimina mediante una calcinación a elevada temperatura.

La calcinación se efectúa en una mufla o mediante un mechero, con el cual se calienta el precipitado colocado en un crisol de platino (Figura 3.6)

Figura 3.5. Estufa para Secar.

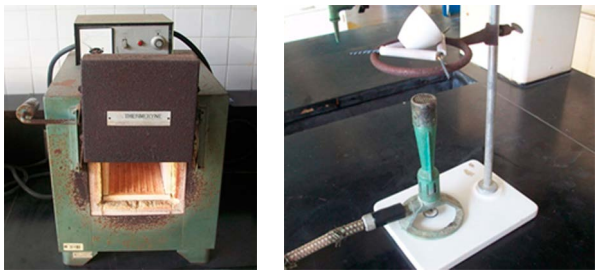


Figura 3.6. Mufla y calcinación mediante calentamiento con un mechero.

El precipitado calcinado se enfría a temperatura ambiente y se pesa. Por ejemplo. La calcinación se emplea cuando se analiza hierro o magnesio (Tabla 3.3)

Medición y cálculos

El precipitado seco o calcinado es pesado en una balanza analítica (Figura 3.7). En Química Analítica se emplean cantidades bastantes pequeñas, del orden de unos cuantos gramos hasta algunos miligramos, o menos aun. Las pesadas deben hacerse con tres o cuatro cifras significativas, por lo que el aparato para realizarlas deberá ser exacto y sensible, condiciones que solo las llena una balanza analítica.

Figura 3.7. Diferentes tipos de balanzas analíticas.

Los cálculos suelen hacerse en base al porcentaje en peso:

$$\% A = \frac{gA}{gM} \times 100$$

gA: gramos de la sustancia analizada.
gM: gramos de la muestra empleada.

Se ha visto que la sustancia que se va a analizar, casi siempre se pesa en forma distinta a la que se requiere para presentar los resultados. Por tanto, es necesario relacionar el peso de la sustancia requerida con el peso del producto pesado.

Esta relación se consigue mediante un balance de átomos, tomando como elemento de referencia aquel átomo que solo se encuentra presente en la sustancia requerida y en el producto pesado. El elemento de referencia nunca esta presenta en el agente precipitante.

Ejemplo 3.10

En la determinación del cloruro (Cl^-) presente en una muestra de 1g, se precipita este como cloruro de plata (AgCl). El agente precipitante es una solución de nitrato de plata ($AgNO_3$).

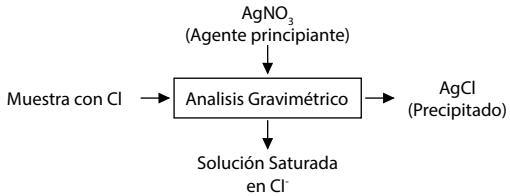
Si el peso del precipitado obtenido es 0.2563 g. ¿Determinar el porcentaje de cloruro presente en la muestra?

Datos: Peso atómico Cl = 35.5 g at^{-1}

Peso molecular AgCl= 143.34 g mol^{-1}

Kps AgCl = $1x10^{-10}$

El problema se puede representar mediante el siguiente esquema:



El rectángulo representa todas las operaciones unitarias de un análisis gravimétrico.

El elemento de referencia es el Cl^-

El balance de átomos indica:

Átomos Cl^- Muestra	=	Átomos Cl^- precipitado	+	Átomos Cl^- solución saturada

Como el Kps del AgCl es muy pequeño, la cantidad de átomos de Cl^- en la solución saturada es despreciable y la ecuación del balance de átomos se reduce a:

Átomos Cl^- Muestra	=	Átomos de Cl precipitado

$$\text{Átomos de Cl Precipitado} = \text{moles de AgCl} \times \frac{\text{I at } Cl^-}{\text{mol Agcl}}$$

$$\text{Átomos de Cl precipitado} = \frac{0.2563\ g}{143.34\ g/mol)} \times \frac{(\text{I at Cl-})}{mol} = 0.00178 \text{ at Cl-}$$

Estos son también los átomos de Cl- presentes en la muestra.

Átomos Cl^- = 0.00178

g Cl^- = Átomos x PA Muestra

$$g\ Cl^- = 0.00178\ at \times 35.5\ \frac{gr}{at} = 0.06$$

$$\%\ Cl = \frac{(g\ Cl^-)}{(g\ muestra)} \times 100 = \frac{0.06}{1} \times 100 = 60\%$$

Ejemplo 3.11

Se analiza un mineral para determinar su contenido de manganeso. En el análisis gravimétrico, el manganeso del mineral se convierte en hidróxido de manganeso $Mn(OH)_2$. Si una muestra de mineral de 1.5 g produce 0.2564 g de precipitado de $Mn(OH)_2$. Calcular

1) El porcentaje de Mn_2O_3 en la muestra.

2) El porcentaje de Mn en la muestra.

Datos: Peso Atómico Mn = 55 g at^{-1}

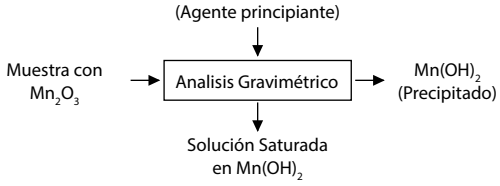
Peso Molecular $Mn(OH)_2$ = 89 g mol^{-1}

Peso Molecular Mn_2O_3 = 158 g mol^{-1}

$Kps_{Mn(OH)} = 4x10^{-14}$

1. Porcentaje de Mn_2O_3 en la muestra.

El problema se puede representar de la siguiente manera:



El rectángulo representa todas las operaciones unitarias de un análisis gravimétrico.

El elemento de referencias es el manganeso (Mn)

El balance de átomos indica:

Átomos Mn Muestra	=	Átomos Mn precipitado	+	Átomos Mn solución saturada

$$\text{Átomos de Mn} = \text{moles de } Mn(OH)_2 \times \frac{1\ at\ MN)}{(mol\ Mn(OH)_2}$$

Precipitado

$$\text{Moles } Mn(OH)_2 = \frac{g\ Mn(OH)_2}{PM\ Mn(OH)_2}$$

Sustituyendo los moles de $Mn(OH)_2$ en la expresión los átomos de Mn en el precipitado se obtiene:

$$\text{Átomos de Mn Precipitado} = \frac{gMn(OH)_2}{(PM\ Mn(OH)_2} \times \frac{1\ at\ Mn}{mol\ Mn\ (OH)_2}$$

$$(\text{Átomos Mn}) = \frac{g\ de\ Mn_2O_3}{PM\ Mn_2O_3} \times \frac{(2at\ Mn)}{(mol\ Mn_2O_3)}$$

Muestra

Igualando ambas expresiones:

$$\frac{g\ de\ Mn_2O_3}{PM\ Mn_2O_3)} \times \frac{2\ at\ Mn}{mol\ Mn_2O_3} = \frac{gMn\ (OH)2}{PM\ Mn(OH)2} \times \frac{1\ at\ Mn}{mol\ Mn(OH)2)}$$

$$gMn_2O_3 = gMn(OH)_2 \times \frac{PM\ Mn_2O_3}{2PM\ Mn(OH)_2}$$

$$\frac{gMn_2O_3}{PM\ Mn_2O_3} \times 2 = \frac{gMn(OH)_2}{PM\ Mn\ (OH)_2}$$

Para este ejemplo, a la relación $Mn_2O_3/2\ PM\ Mn(OH)_2$, se le denomina factor gravimétrico. El factor gravimétrico es una relación apropiada entre el peso molecular de la sustancia buscada y el peso molecular de la sustancia precipitada (pesada). Es un valor que se encuentra tabulado, muy empleado por los químicos analíticos. El propósito de la presente obra es la de introducir al estudiante en la Ingeniería Química, por ello los problemas se resuelven mediante balances de átomos

Sustituyendo por los valores:

$$gMn_2O_3 = 0.2564 \times \frac{157}{2 \times 89} = 0.23\ g$$

$$\%Mn_2O_3 = \frac{0.23\ g}{1.5g} \times 100 = 15\ \%$$

2. Porcentaje de Mn.

Los átomos de Mn en la muestra son los mismos átomos de Mn presentes en el Mn_2O_3

$$\text{Átomos de muestra} = \frac{g}{PM\ Mn_2O_3} \times \frac{2atMn}{(mol\ Mn_2O_3)}$$

$$\text{Átomos Mn muestra} = \frac{0.23\text{g}}{158\ \text{g/mol}} \text{x} \frac{2\ \text{at Mn}}{\text{mol Mn}_2\text{O}_3} = 0.00291\ \text{at}$$

gMn muestra = at x PA

$$\text{g Mn muestra} = 0.00291\ \text{at x } 55\ \frac{\text{g}}{\text{at}} = 0.16\ \text{g}$$

%Mn = (0.16 g)/(0.15 g) x 100 = 10.68%

Ejemplo 3.12

Una muestra de 21 g que contiene $AlCl_3$ y $FeCl_3$, se somete a un análisis gravimétrico. El precipitado obtenido está formado por óxidos hidratados.

Estos se calcinan obteniéndose Fe_2O_3 y Al_2O_3 , la mezcla de óxidos pesa 0.5 g. Calcular el porcentaje de Fe, Al y Cl en la muestra original.

Datos: Pesos Atómicos: Fe = 55.85 g/at

Al = 26.98 g/at

Pesos Moleculares: FeCl3 = 162.23 g/mol

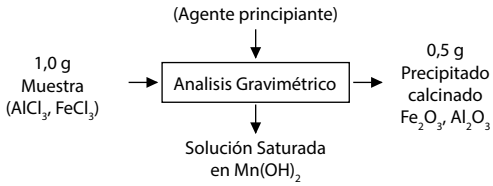
Fe_2O_3 = 159.70 g/mol

$AlCl_3$ = 133.36 g/mol

Al_2O_3 = 101.96 g/mol

El problema se puede representar de la siguiente manera:

(Agente precipitante)



Se busca conocer cuál es el peso del $AlCl_3$ y del $FeCl_3$ en la muestra.

Como en la muestra solo están presentes estos dos compuestos, una primera ecuación, sería un balance de masa:

Si:

X = g de $AlCl_3$ en la muestra

Y = g de $FeCl_3$ en la muestra

Entonces:

X g+Yg=1g

Se tiene dos incógnitas y una ecuación. Luego se debe buscar otra ecuación. Esta se puede obtener a partir del peso del precipitado calcinado.

g FeO_3+gAl_2O_3=0.5 g

Por lo tanto, se deben relacionar los gramos de Fe_2O_3 y Al_2O_3 con los gramos de $FeCl_3$ y $AlCl_3$, a fin de no introducir más incógnitas en el problema.

Estas relaciones se consiguen mediante un balance de átomos (tomando como elementos de referencia el Fe y el Al).

Balance de moles de Fe.

(átomos Fe)$FeCl_3$ = (átomos Fe) Fe_2O_3

$$(\text{Moles Fe})FeCl_3 = \text{moles } FeCl_3 \times \frac{1 \text{ at Fe}}{1\text{mol } FeCl_3}$$

$$= \frac{gFeCl_3}{PMFeCl_3} \times \frac{1 \text{ at Fe}}{\text{mol } FeCl_3} = \frac{y}{162.23}$$

$$(\text{Átomos Fe})\ Fe_2O_3 = \text{moles } Fe_2O_3 \times \frac{2 \text{ at Fe}}{\text{mol } Fe_2O_3}$$

$$= \frac{gFe_2O_3}{PM\ Fe_2O_3} \times \frac{2 \text{ at Fe}}{\text{mol } Fe_2O} = \frac{gFe_2O_3}{159.70} \times 2$$

Igualando:

$$\frac{Y}{162.23} = \frac{gFe_2O_3}{159.70} \times 2$$

$$gFe_2O_3 = \frac{159.70}{162.23} \times \frac{1}{2} Y = 1.97Y$$

Balance de átomos en Al

(Átomos Al)$AlCl_3$ = (Átomos Al)Al_2O_3

$$(\text{Átomos Al})AlCl_3 = \frac{gAlCl_3}{PM\ AlCl_3} \times \frac{1 \text{ at Al}}{1 \text{ mol } AlCl_3} = \frac{x}{133.36}$$

$$(\text{Átomos Al})\ Al_2O_3 = \frac{\text{moles } Al_2O_3 \times 2 \text{ at Al}}{\text{mol } Al_2O_3}$$

$$(\text{Átomos Al})\ Al_2O_3 = \qquad \times 2 = (gAl_2O_3)/101.96 \times 2$$

Igualando (3-26) con (3-27):

$$\frac{X}{133.36} = \frac{gAl_2O_3}{101.96} \times 2$$

$$gAl_2O_3 = \frac{101.96}{133.36} \times \frac{1}{2} X = 0.33 X$$

Sustituyendo (3-27) y (3-21) en (3-23) se obtiene la segunda ecuación requerida para resolver el problema.

0.99 + 0.38X = 2.5 g
Y + x = 21 g
0.49y + 0.38 (21 – y) = 25 g
0.49y + 21 – 21.4 = 25 g
1.97y + 0.38x = 0.5 g
Y + x = 1 g
0.49y + 21 + 21y = 0.5 g
0.11gr + 0.38 = 0.5 g
0.11 gr + 0.38 = 0.5 g
0.11 gr = 0.12
Y= 1 gr
X= 0.92

Resolviendo simultáneamente las ecuaciones (3-22) y (3-32) se determina:

X = 0.92g $AlCl_3$
Y= 0.08g $FeCl_3$
Átomos Fe muestra = (átomos Fe) $FeCl_3$

$$\text{Átomos Fe muestra} = \frac{gFeCl_3}{PMFeCl_3} \times \frac{1at\ Fe}{molFeCl_3}$$

$$= \frac{0.08\ g}{162.23\ g/mol} \times \frac{1atFe}{molFeCl_3} = 0.00049\ at$$

gFe = atomos Fe x Pat Fe

$$= 0.00049at \times 55.85 \frac{g}{at} = 0.03g$$

Los gramos de Al se calculan mediante un balance de átomos de Al.

Átomos Al muestra = (átomos Al) $AlCl_3$,

$$= \frac{0.08\ g)}{162.23\ g/mol} \times \frac{1\ at\ Al}{mol\ AlCl_3} = \quad 0.00049$$

$$gAl \quad = átomos\ Al \times Pat\ Al$$

$$= 0.01\ at \quad \times \quad 26.96\ \frac{g}{at} = \quad 0.27\ g$$

Como la muestra pesa 1 gramo, los gramos de Cl se obtienen por diferencia:

g de Cl + gAl + gFe = 1

g de Cl = 1 - 0.03 - 0.27 = 0.7 g

Los porcentajes de cada uno son:

$$\%\ Fe = \frac{g\ Fe}{g\ muestra} \times 100 = \frac{0.03\ g}{1\ g} \times 100 = 3\%\ de\ Fe$$

$$\%\ Al = \frac{g\ Al}{g\ muestra} \times 100 = \frac{0.27\ g}{1\ g} \times 100 = 27\%\ de\ Al$$

$$\%\ Cl = \frac{g\ CL}{g\ muestra} \times 100 = \frac{0.7\ g}{1\ g} \times 100 = 70\%\ de\ Cl$$

Precipitación Fraccionada

La precipitación se basa en el control de la concentración del agente precipitante. Cuando se tiene una mezcla de iones y se desea precipitar solo uno de estos iones, es necesario conocer el producto de solubilidad de cada uno de los precipitados con posibilidad de formarse al añadirse el agente precipitante.

Si los productos de solubilidad son cuantitativamente diferentes, se puede lograr una separación cuantitativa del ion más insoluble.

En el cálculo de la concentración requerida del agente precipitante, se debe tener en cuenta que:

Cuando varios iones forman con un agente precipitados de diferentes solubilidades, en la formación del más insoluble, se requiere de una menor concentración del agente precipitante.

Existen dos reglas para determinar si una separación es cuantitativa:

1) Una separación es cuantitativamente posible, si el cociente entre el producto de solubilidad del precipitado más soluble y el producto de solubilidad del precipitado menos soluble es mayor o igual a un millón:

Kps (1) $\geq$ = 10^6 Kps (2)

(1) Precipitado más saludable

(2) Precipitado menos saludable

2) En una separación cuantitativa, se considera que un ion ha precipitado cuantitativamente, si su concentración final al de la precipitación es diez mil veces menor que su concentración al inicio de su precipitación.

Ejemplo 3.13

¿Es posible separar cuantitativamente Fe^{3+} y Mg^{2+} de una solución, mediante precipitación fraccionada con OH^- ¿La solución empleada es 0.1 M en cada ion y al agregarse el hidróxido de sodio (NaOH), como agente precipitante, se forman los hidróxidos Fe(OH)3 Y Mg(OH)2 cuyos productos de solubilidad son 1.5 x 10^{-36} y 5.9 x 10^{-12}.

El cociente entre los productos de solubilidad es:

Kps (1)

$$\text{Kps (2)} = \frac{5.9 \times 10^{-12}}{1.5 \times 10^{-36}} = 3.93 \times 10^{24} > 10^6$$

La separación puede ser cuantitativa.

Si se desea calcular la concentración requerida para que precipite solo el Fe^{3+} esta se calcula a partir del producto de solubilidad del $Mg(OH)_2$.

$Mg(OH)_2 \rightleftarrows Mg^{2+} + 2OH^-$

Kps $Mg(OH)_2 \rightleftarrows [Mg^{2+}]\,[OH^-]^2$

Cuando comienza a precipitar Mg^{2+} su concentración es 0.1 M y la concentración de OH^- es:

$[OH^-]$ = (Kps Mg(OH)2/$[Mg^{2+}]$1/2

$[OH^-] = (5.9 \text{ X } 10^{-12}/0.1 \text{ m})^{½} = 7.8 \times 10^{-6}$ M

Por lo tanto, a partir del producto de solubilidad del Fe(OH)3 se puede calcular la concentración del $Fe^{3+}_{(ac)}$ con la solución.

$Fe(OH) \rightleftarrows Fe^{3+}_{(ac)} + 3OH^{-}_{(ac)}$

$KpsFe(OH)_3 = [Fe^{3+}][OH^{-}]_3$

$$[Fe^{3+}_{(ac)}] = \frac{Kps\ Fe(OH)_3}{[OH^{-}]_3} = \frac{1.5\ X\ 10^{-36}}{(7.6\ X10^{-6})3} = 3.42X10^{-21}$$

Como esta concentración es menor que:

$$[Fe^{3+}_{(ac)}]\ \text{Precipitacion cuantitativa} = \frac{0.1}{10^{-4}} = 10^{-5}$$

Se considera que todo el $Fe^{3+}_{(ac)}$ ha precipitado cuantitativamente. Luego es posible mediante precipitación con sulfuro es posible separar el $Fe^{3+}_{(ac)}$ del $Mg^{2+}_{(ac)}$.

Separación de sulfuros

Un número de métodos importantes para la separación de iones metálicos de una solución, están en el control de la concentración del anión precipitante, mediante la regulación de la concentración del ion hidrogeno en la solución.

Estos métodos son muy atractivos por la facilidad con que se fija en el pH de una solución.

La separación de iones metálicos mediante la formación de sulfuros metálicos, emplea el sulfuro de hidrogeno (H_2S) como agente precipitante.

El H_2S es un ácido débil, que se disocia de la siguiente manera:

$H_2S \rightleftarrows H_{ac}^{+} + SH_{ac}^{-}$

$$K_1 = \frac{[H_{(ac)}^{+}][HS_{(ac)}^{-}]}{([H_2S_{(ac)}]} = 5.7\ X10^{-8}$$

$HS_{ac}^{-} \rightleftarrows H_{ac}^{+} + S_{ac}^{2-}$

$$K_2 = \frac{[H_{(ac)}^{+}][S_{(ac)}^{2-}]}{[HS_{(ac)}^{-}]} = 1.2X10^{-15}$$

Las dos constantes de disociación se pueden combinar para obtener una expresión que represente la disociación total del H2S:

$H_2S \rightleftarrows 2H_{ac}^{+} + S_{ac}^{2-}$

$$K_1 \text{ x } K_2 = \frac{[H_{(ac)}^{+}]2\ [S_{(ac)}^{2-}]}{[H_2S_{(ac)}]} = 6.8X10^{-23}$$

En las separaciones de sulfuros, las disoluciones se mantienen saturadas con H_2S u a concentración de este se considera constate durante toda la precipitación. Esta concentración es equivalente a la solubilidad molar del H_2S en el agua pura:

$[H_2S_{(ac)}]=0.1M$

Sustituyendo este valor en la expresión que representa la disociación total del H_2S, se obtiene:

$[H_{(ac)}^{+}]2[S^{2-}] = 6.8x10^{-23}[H_2S]$

$[H^{+}]2\ [S^{\wedge}(^{2-})] = 6.8\ X10^{-23}X\ 0.1 = 6.8\ X\ 10^{-24}$

$$[S^{2-}] = \frac{6.8\ X\ 0^{-24}}{[H^{+}]2}$$

Se nota que la concentración del ion sulfuro, varia en relación inversa al cuadrado de la concentración del ion hidrogeno en la solución.

A partir de los productos de la solubilidad de los sulfuros metálicos (Tabla 3.5) se puede establecer cuál catión metálico puede ser separado de una mezcla de cationes mediante una precipitación fraccionada con H_2S.

Este método de análisis presenta dos inconvenientes al compararlo con los otros métodos.

1) No es muy rápido

2) El efecto venenoso del sulfuro de hidrogeno cuando no se emplea correctamente.

TABLA 3.5. Productos de solubilidad de los sulfuros metálicos

Compuestos	**Formula**	**Kps**
Sulfuro de cadmio	CdS	$3.6X10^{-29}$
Sulfuro de cobalto	CoS	$3.0X10^{-26}$
Sulfuro cúprico	CuS	$8.0X10^{-45}$
Sulfuro cuproso	Cu2S	1.0X10-^{46}
Sulfuro ferroso	FeS	$1.5X\ 10^{-19}$
Sulfuro de plomo	PbS	$4.2X10^{-28}$
Sulfuro de magnesio	MnS	$1.4X10^{-15}$
Sulfuro de mercurio	HgS	$1.0X10^{-50}$
Sulfuro de níquel	NiS	$1.0X10^{-24}$
Sulfuro de plata	AgS	$1.6X10^{-49}$
Sulfuro de zinc	ZnS	$1.2X10^{-23}$

Ejemplo 3.14

Se tiene una mezcla de Pb^{2+} y Mn^{2+} con una concentración 0.1 M en cada uno de los iones. Los productos de solubilidad de los sulfuros de plomo (PbS) y del sulfuro de magnesio (MnS) son 4.2×10^{-28} y 1.4×10^{-15} respectivamente.

Determinar:

1. ¿Es posible separar estos iones mediante precipitación con H_2S?
2. Si ello es posible ¿Cuál debe ser la concentración requerida de ion sulfuro para precipitar el sulfuro menos soluble?
3. ¿Cuál debe ser el pH de la solución para que precipite solo el sulfuro menos soluble?
4. ¿Cuál debe ser el pH de la solución, para que precipite todo el sulfuro menos soluble?
5. Si se precipita todo el sulfuro menos soluble. ¿Cuál es la composición del precipitado obtenido? El volumen de mezcla inicial es 0.025 L.
6. Si se precipita la mitad del Mn^{2+} presente en la mezcla. ¿Cuál es la composición del precipitado obtenido? El volumen de solución final es 0.020 L.

Datos: Peso Atómico Pb = 207.21 g at^{-1}

Peso Atómico Mn = 54.94 g at^{-1}

Peso Molecular PbS = 239.28 g mol^{-1}

Peso Molecular MnS = 87.01 g mol^{-1}

1) Para determinar si la separación es cuantitativamente posible determinamos el cociente entre los productos de solubilidad.

$$\frac{\text{Kps mas soluble}}{\text{Kps menos soluble}} = \frac{\text{Kps Mns}}{\text{Kps PbS}} = \frac{1.4\text{x}10^{-15}}{4.2\text{x}10^{-28}} = 3.33 \times 10^{12}$$

Como este valor es mayor que10^6, si es posible la separación cuantitativa de ambos cationes.

2) Se requiere que no precipite el sulfuro más soluble. Por lo tanto la concentración de Mn^{2+}, se mantiene igual a la inicial: 0.1 M. A partir del producto de solubilidad del MnS.

$MnS = Mn^{2+} + s^{2-}$

$Kps = [Mn^{2+}][s^{2-}]$

Se puede calcular la concentración de s^{2-} requerida para que no precipite MnS.

$$[S^{2-}]\text{sin MnS} = \frac{\text{Kps MnS}}{[Mn^{2+}]} \quad : \downarrow \text{Indica precipitación}$$

$$[S^{2-}]\ \text{sin MnS} = \frac{1.4 \times 10^{-15}}{0.1\ M} = 1.4 \times 10^{-14}\ M$$

3) Con este valor de concentración de iones sulfuro, y empleando la ecuación (3-34), se determina la concentración de ion hidrogeno requerida, para que precipite solo el sulfuro menos soluble.

$[H^+] = 6.8 \times 10^{-24}/[s^{2-}]^{1/2}$

$[H^+] = 6.8 \times 10^{-24}/(1.4 \times 10^{-14})^{1/2} = 2.20 \times 10^{-5}$ M

pH = Log $[H^+]$

pH = Log $[2.20 \times 10^{-5}$ M$]$ = 4.66

4) Para precipitar todo el sulfuro menos soluble; debe precipitar cuantitativamente el Pb^{2+}. Luego:

$$[Pb^{2+}]\ \text{Solución final} = \frac{[Pb^{2+}]\text{inicial}}{10^4} = \frac{0.1\ M}{10^4} = 10^{-5}\ M$$

A partir del producto de solubilidad del PbS, se determinan $[s^{2-}]$

$$[S^{2-}] = \frac{\text{Kps PbS}}{[Pb^{2+}]} = \frac{4.2 \times 10^{-28}}{10^{-5}} = 4.2 \times 10^{-23}\ M$$

Con este valor se calcula mediante la expresión (3-34) la concentración requerida de iones hidrógeno.

$[H^+] = 6.8 \text{ X } 10^{-24}/[S^{2-}]^{½}$

$[H^+] = 6.8 \text{ X } 10^{-24}/4.2 \text{ X } 10^{-23} = 0.40$

pH = Log [H+]

Ph = Log [0.40] = 0.40

5) Si precipita todo el sulfuro menos soluble (PbS), por la estequiometria de la reacción:

$Pb^{2+} + s^{2-}$ PbS

Precipitan todos los moles de Pb^{2+} presentes en la mezcla inicial.

Moles Pb^{2+} = $[Pb^{2+}]$ x Vsol

= 0.1 mol x 0.0251 = 2.5×10^{-3} mol

Como la relación es 1:1 se forman 2.5×10^{-3} mol de PbS

Este es poco soluble (Kps = 4.2×10^{-28}) las perdidas por solubilizarían son despreciables.

g PbS (precipitados) = mol x PM = 2.5×10^{-3} mol x 239.28 g/mol

g PbS (precipitados) = 0.6 g

Se conoce la concentración del $[S^{2-}]$ en la solución: 4.2×10^{-23} M.

Cuando precipita todo el sulfuro menos soluble, se puede calcular la concentración del Mn^{2+} en la solución a partir del producto de solubilidad del MnS al precipitar todo el PbS.

$MnS \rightleftarrows Mn^{2+} + S^{2-}$

Kps MnS = $[Mn^{2+}]\,[S^{2-}]$

$$[Mn^{2+}] = \frac{\text{Kps MnS}}{[S^{2-}]} = \frac{1.4 \times 10^{-15}}{4.2 \times 10^{-23}} = 3.33\text{x}1012 \text{ M}$$

Esto no es posible, la concentración no puede ser mayor de 0.1 M. Luego se puede concluir que no ha precipitado MnS, y el precipitado estará solo formado por PbS.

6) Si precipita la mitad del Mn, la concentración del Mn^{2+} en la solución es:

$$[S^{2-}] = \frac{\text{Kps MnS}}{[Mn^{2+}]} = \frac{1.42 \times 10^{-15}}{5 \times 10^{-2}} = 2.8 \text{ X } 10^{+4} \text{ M}$$

La concentración de $[Pb^{2+}]$ en la solución se calcula mediante el producto de solubilidad del PbS.

$$[Pb^{2+}] = \frac{\text{Kps PbS}}{[S^{2-}]} = \frac{4.2 \times 10^{-28}}{2.8 \text{ x}10^{-14}} = 1.5 \times 10^{-14} \text{ M}$$

Luego todo el Pb^{2+} ha precipitado (PbS = 0.6 g calculado anteriormente)

Se calcula los moles de MnS precipitados, a partir de Mn^{2+} precipitado.

$$\text{Moles } Mn^{2+} \text{ iniciales} = 0.1 \frac{\text{mol}}{1} \times 0.025\text{l} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Moles } Mn^{2+} \text{ en la solución} = 0.05 \frac{\text{mol}}{1} \times 0.020 = 1 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

El volumen puede ser menor. Por ejemplo se puede evaporar agua de la solución para facilitar la precipitación.

Moles Mn precipitados = $2.5 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-3} = 1.5$ mol

Por la estequiometria de la reacción, se forman 1.5×10^{3} mol de MnS.

gMnS = mol x PM

$$gMnS = 1.5 \text{ X } 10^{-3} \text{ mol x } 87.01 \frac{g}{mol} = 0.13 \text{ g}$$

El resto total del precipitado es:
gPbS + gMnS = 0.6 g + 0.13 g = 0.73g
La composición en cada uno de ellos es:

$$\% \text{ PbS} = \frac{0.65g}{0.73g} \text{ x } 100 = 82.19\%$$

$$\% \text{ MnS} = \frac{0.13g}{0.73g} \text{ x } 100 = 17.12\%$$

El precipitado de PbS está contaminado por MnS.

Análisis volumétrico.

HUGO ROMERO Y ELIOT INFANTE

Un análisis volumétrico es un método de análisis químico que concluye cuando se mide el volumen de una solución cuya concentración es conocida.

Los métodos volumétricos son más rápidos que los gravimétricos y su exactitud es muy buena. Prácticamente constan de dos etapas:

1. Preparación de la muestra.
2. Valoración de una disolución

Valoración o titulación

La valoración es un proceso donde se mide cuantitativamente la capacidad de reacción de una sustancia con un determinado reactivo.

El proceso consiste en agregar una solución con una determinada concentración en un reactivo, llamada titulante, a un cierto volumen de una disolución de la muestra a analizar.

El proceso finaliza cuando se determina el volumen consumido de titulante en la reacción que se presenta entre el reactivo

Empleado en la valoración y la sustancia analizada.

En algunas ocasiones, se añade un exceso de reactivo, con el propósito de asegurar que la reacción sea completa, y luego se determina el exceso de reactivo empleado, mediante una nueva valoración con un segundo titulante. A esta nueva valoración se le denomina valoración por retroceso

Sustancia patrón y solución estándar

El reactivo empleado en la valoración se le llama sustancia patrón. A la solución del reactivo de concentración conocida se le denomina solución estándar o solución patrón.

La solución patrón se prepara disolviendo en un solvente una cantidad cuidadosamente pesada del reactivo puro, y diluyendo luego a un volumen exactamente conocido. Este requisito se logra empleando un matraz volumétrico (Figura 4.1).

Figura 4.1. Matraces aforados

Grado de pureza de un producto químico

En la tabla 4.1 se da una lista de los distintos grados de pureza de los productos químicos. En general, para un análisis volumétrico, solo deben emplearse reactivos estándar primario o grado reactivo A.C.S en último caso.

TABLA 4.1. Grado de pureza de los productos químicos

Grado	**Pureza**	**Observaciones**
Técnico o comercial	Calidad indeterminada	Se emplean en el laboratorio solamente para preparar soluciones limpiadoras
Químicamente puro Q.p	Más refinado pero su calidad desconocida	No se deben usar en un análisis químico
U.S.P	Desconocida	Empleados en industria farmacéutica, no son peligro para la Salud
Reactivo A.C.S	Alta pureza	Cumple con las especificaciones mínimas impuestas por la sociedad química norteamericana para un análisis químico
Estándar primario	Elevada pureza	Se emplean en la preparación de soluciones estándar requeridas en un análisis químico

Los productos químicos estándar primarios generalmente tienen el 99.5% de pureza química. Son más costosos que los productos grado reactive, y solo se emplean para la preparación de soluciones estándar.

En algunos casos, no es posible encontrar un producto químico de grado estándar primario.

El análisis volumétrico, requiere de productos químicos con un alto grado de pureza: estándar primario o si no existiese de grado reactivo A.C.S.

El estándar primario debe llenar los siguientes requisitos:

1. Debe ser de elevada pureza cercana al 100%, y el porcentaje de impurezas debe estar entre 0.01 – 0.02%

2. Debe ser estable a las temperaturas de secado y debe estar estable indefinidamente a temperatura ambiente.

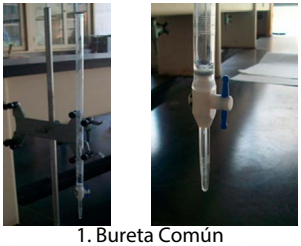
3. Aunque no siempre es necesario, su peso molecular debe ser elevado. Esto es con el objeto de que se pesen grandes cantidades al preparar una solución estándar. Al pesar grandes cantidades de un material, el error relativo es menor que en el caso de pequeñas cantidades.

4. Debe reaccionar estequiométricamente y rápidamente con la sustancia que se va a titular.

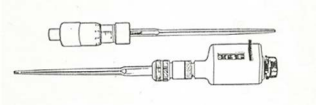
Requisitos de una titulacion

En una titulación la sustancia que se va a analizar reacciona con un reactivo que se agrega en forma de una solución estándar, la cual suele añadirse con una bureta (Figura 4.2).

La solución estándar es el titulante.



1. Bureta Común



1. Ultramicrobureta

Figura 4.2. Diferentes tipos de Buretas

Una titulación debe llenar los siguientes requisitos:

1. La reacción que se presenta debe ser estequiométrica, es decir, debe existir una relación bien definida y conocida entre la sustancia que se va a analizar y el titulante.

2. La reacción debe ser rápida.

3. No se deben producir reacciones secundarias. Las impurezas que puedan interferir, deben ser eliminadas.

4. Al finalizar la reacción, debe existir un cambio notable en alguna propiedad de la solución. Este puede consistir en un cambio de dolor de la solución o un cambio de alguna otra propiedad eléctrica o física de la misma.

La finalidad de una valoración es determinar el volumen requerido de una solución patrón, el cual es equivalente a la cantidad de sustancia presente en la muestra a analizar. Este propósito se consigue en el punto de equivalencia de una titulación.

El punto de equivalencia de una titulación es un concepto teórico. En realidad lo que se detecta en una valoración es un cambio físico, tal cambio se produce en el punto final de una valoración. No siempre coinciden los dos puntos, resultando un error analítico, denominado error de titulación.

El método más empleado en un análisis volumétrico, para la detección del punto final, está basado en el empleo de indicadores, los cuales cambien de color cuando varía el pH de la solución. El cambio de color debe ser apreciable en el punto final de una titulación.

5. La reacción debe ser cuantitativa, es decir, el equilibrio de la reacción debe estar desplazado totalmente hacia la derecha. Esto es necesario para que el cambio de color sea notable en el punto final y se logre la exactitud deseada. Si el equilibrio no está desplazado hacia la derecha, solo existe un cambio gradual en el color del indicador y el punto final no se logra detectar.

Generalmente en el laboratorio de química analítica se trabaje con dos propiedades:

A. Cambio de color de la solución.

B. Enturbiamiento por la formación de un precipitado.

Clasificación de los métodos de análisis volumétrico

Los métodos de análisis volumétrico se clasifican de acuerdo con el tipo de reacción que se presenta en el análisis.

Existen cuatro clases de métodos de análisis volumétrico:

1. Ácido-base: La mayoría de los compuestos analizados suelen ser ácidos o bases que son titulados con una solucione estándar de una base fuerte o un ácido fuerte.

Los puntos finales de estas titulaciones se determinan con gran facilidad, mediante el empleo de un indicador.

2. Precipitación: En este tipo de método, el tripulante forma un precipitado al reaccionar con la sustancia analizada. Este método es equivalente a un método de análisis.

3. Óxido – reducción: En los métodos volumétricos de óxido-reducción, se valora un agente oxidante con un agente reductor o viceversa. Este tipo de titulaciones son llamadas titulaciones redox. Hay indicadores apropiados para determinar el punto final de este tipo de valoración.

4. Complejométricos: El titulante forma un complejo con el analito, lo que se suele observar como un cambio de color en la solución debido a la presencia del complejo, o, a la interacción de este con un indicador apropiado.

Cálculos en un análisis volumétrico

La unidad de concentración empleada en los cálculos que se presentan en una valoración, es la normalidad.

La normalidad de una solución es igual al número de equivalente de una sustancia presentes en un litro de solución:

$$\text{Normalidad} = N = \frac{\text{equivalentes}}{\text{litro}}$$

El símbolo N significa normal.

Los equivalentes se definen como el cociente entre los de una sustancia y su peso equivalente, PE.

$$\text{Equivalentes} = \frac{\text{g de sustancia}}{\text{PE de la sustancia)}}$$

El peso equivalente se determina de acuerdo con el tipo de reacción que se presenta en la valoración. En química analítica, se trabaja con pequeñas cantidades, miligramos o mililitros, de allí que se acostumbra expresar la normalidad, como los miliequivalentes (1 equivalente = 10 miliequivalentes) de una sustancia presentes en un mililitro de solución.

$$N = \frac{\text{miliequivalentes}}{\text{mililitro}} = \frac{\text{eq}}{\text{litro}}$$

Muchas sustancias no reaccionan estequiométricamente con una relación molar de 1:1, por tanto, si las soluciones tienen igual concentración, no reaccionaran con una relación volumétrica de 1:1.

Las ventajas de expresar las concentraciones como normalidad y las cantidades como equivalente, es que siempre la relación que se presenta entre los equivalentes del reactivo titulante y los equivalentes del reactivo titulante y los equivalentes de la sustancia analizada de 1:1. Por lo tanto, los equivalentes de la sustancia analizada son iguales a los equivalentes empleados del reactivo titulante.

A continuación se estudia cada tipo de análisis volumétrico y se indica la forma de calcular el peso equivalente de las sustancias que participan en la reacción.

Método volumétrico ácido – base

El método de análisis volumétrico acido-base abarca todas las aquellas titulaciones en las cuales se presenta una reacción entre un ácido y una base. Para el estudio de este método es fundamental el estudio de los conceptos de acidez y basicidad.

Acidez y basicidad

Los conceptos de ácidos y bases fueron introducidos en los análisis químicos en 1923 por Bronsted y Lowry . El ácido se define como un compuesto que tiene tendencia a ceder un protón y la base es aquella sustancia que puede aceptar un protón.

Si se disocia un ácido se produce un protón y una base:

$Ácido \leftrightarrow H^{+}_{(ac)} + Base_{(ac)}^{-}$

La pareja ácido y base de esta reacción recibe el nombre de par conjugado. La base es la base conjugada del ácido o el ácido es el ácido conjugado de la base.

El protón H^{+} existe en soluciones acuosas como un ion hidratado, generalmente bajo la forma H_9O_4 (Figura 4.3)-

El protón se encuentra hidratado con cuatro moléculas de agua.

En la estructura se puede notar que los enlaces covalentes en el centro de la molécula de agua se pueden representar como H_3O^{+} . Esta es la forma más común de especificar, la hidratación del ion hidronio. En química analítica se acostumbra designar al ion hidratado como H^{+}.

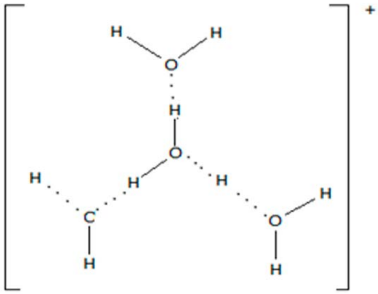


Figura 4.3 Estructura del ión hidronio

Autoprotólisis del agua

El agua pura está ligeramente asociada, con otras moléculas de agua. Una molécula de agua es capaz de aceptar un protón de otra molécula de agua.

$2H_2O_{(l)} \leftrightarrow H_3O^{(ac)+} + OH_{(ac)}^{-}$

A la reacción de trasferencia de un protón, en la cual están involucradas las moléculas de un solvente, se le denomina autoprotólisis. La constante de equilibrio para la reacción es:

$$K = \frac{[H_3O_{(ac)}^{+}][OH_{(ac)}^{-}]}{[H_2O_{(l)}]}$$

El producto de K x $[H_2O]$ se denomina constante de autoprotólisis. Se representa como Kw A 25 C y tiene un valor de 1.00×10^{-14}.

Si se representa $[H_3O^+]$ como $[H^+]$, se obtiene:

$Kw = [H3O_{(ac)}^{+}][OH_{(ac)}^{-}]$

Tomando el logaritmo negativo a ambos miembros de la ecuación:

$-Log\ Kw = -Log\ [H_3O_{(ac)}^{+}] + (-Log\ [OH_{(ac)}^{-}])$

Resulta:

$pKw = pH + p\ OH$

Donde pKw es el logaritmo negativo de la constante de autoprotólisis y pOH es el logaritmo negativo de la concentración del ion hidroxilo. Si se sustituye el valor de Kw, se consigue que en agua pura:

$pH + pOH = 14$

Como la mayoría de las soluciones acuosas con las que se trabaja en química analítica son muy diluidas, se pueden considerar agua pura, y esta relación entre pH y pOH se puede aplicar sin errores.

En agua pura, las concentraciones de $[H^+]$ Y $[OH^-]$ son iguales por lo tanto:

$Kw = [H^+_{(ac)}]\ [OH^-_{(ac)}] = [H^+_{(ac)}]^2$

$[H+] = (Kw)^{1/2} = 1 \times 10^{-7} = [OH^-]$

$pH = -Log\ [H^+_{(ac)}] = -Log\ (1 \times 10^{-7}) = 7$

$pH = pOH = 7$

Si la concentración de H^+ es mayor que 1×10^{-7}, el pH esta por objeto de 7 y la solución es ácida. Si la concentración de H^+ es menor de 1×10^{-7}, el pH es mayor de 7 y la solución es básica (Figura 4.4).

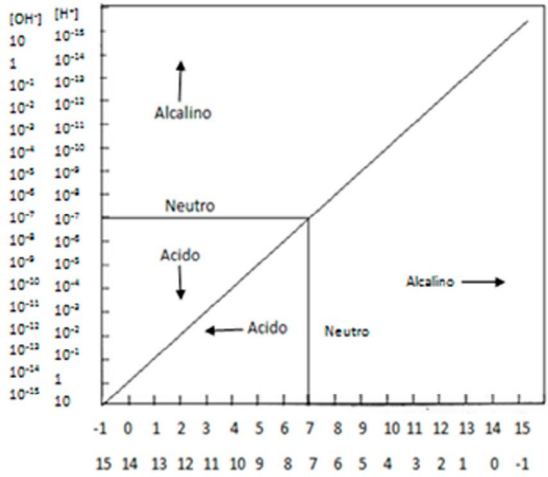


Figura 4.4. Escalas de pH y pOH

Ácidos y bases fuertes y débiles

Cuantitativamente, la fuerza de un ácido o base está relacionada con el valor de la constante de equilibrio para la reacción de transferencia de un protón al solvente en el cual se encuentre el ácido o la base. Estas constantes se representan como Ka para los ácidos y Kb para las bases.

Un ácido fuerte reacciona completamente con el solvente, el cual actúa como receptor del protón del ácido. Los productos son el H+ y la base conjugada del ácido. Por ejemplo:

$$HCl_{(ac)} + H_2O_{(l)} \rightleftarrows Cl_{ac}^{-} + H_3O^{+}_{(ac)}$$

$$Ka = \frac{[H_3O_{(ac)}^{+}][Cl_{(ac)}^{-}]}{[HCl_{(ac)}]}$$

Ka es mucho mayor que 1, por lo que el ácido clorhídrico (HCl) es un ácido fuerte. Igual comportamiento tienen los ácidos perclóricos ($HClO_4$), nítrico (HNO_3), yodhídrico (HI) y sulfúrico (H_2SO_4).

Los ácidos débiles tienen una constante de equilibrio muy pequeña Ka < 1, por lo que el ácido se encuentra poco disociado. Un ejemplo de un ácido débil es el ácido acético (CH_3COOH).

$$CH_3COOH_{(ac)} + H_2O_{(l)} \qquad CH_3COO_{(ac)}^{-} + H^{+}_{(ac)}$$

$$Ka = \frac{[CH_3COO_{(ac)}^{-}][H_{(ac)}^{+}]}{[CH_3COOH_{(ac)}]} = 1.75 \text{ X } 10^{-5} < 1$$

El ion acetato (la base conjugada del ácido acético), es mejor receptor de protones que el agua, y la formación del ion hidronio es muy pequeña.

El ion amonio también es un ácido débil:

$$NH_{4(ac)}^{+} + H_2O_{(ac)} \rightleftarrows NH_{3(ac)} + H^{+}_{(ac)}$$

$$Ka = \frac{[NH_{3(ac)}][H_{(ac)}^{+}]}{[NH_{4(ac)}^{+}]} = 5.5 \text{ x } 10^{-10}$$

Como la constante de equilibrio de esta reacción, es menor que la correspondiente a la del ácido acético, se puede concluir que el ion amonio es un ácido más débil que el ácido acético.

Una consecuencia de la teoría de Bronsted-Lowry en la conducta ácido-base, es que, como la facilidad de ceder un protón se incrementa

con la acidez de la sustancia, la capacidad de aceptar un protón de la base conjugada decrece. Por lo tanto, la base conjugada de un ácido débil es una base fuerte. Esto puede observarse en la reacción de transferencia de protón de las siguientes bases:

$Cl_{(ac)}^- + H_2O_{(l)} \rightleftarrows HCl_{(ac)} + OH_{(ac)}^-$ Kb es muy pequeña

$CH_3COO_{(ac)} + H_2O_{(l)} \rightleftarrows CH_3COOH_{(ac)} + OH^-_{(ac)}$ $Kb=5.71 \times 10^{-10}$

$NH_{3(ac)} + H_2O_{(l)} \rightleftarrows NH_{4(ac)}^+ + OH^-_{(ac)}$ $Kb = 1.8 \times 10^{-5}$

A medida que aumenta Kb, aumenta la fuerza de la base.

Relación entre ka y kb para pares de ácido base conjugados

Si se considera, el ácido acético (CH_3COOH) y su base conjugada, el ion (CH_3COO^-), las constantes de equilibrio son:

$CH_3COOH_{(ac)} + H_2O \rightleftarrows CH_3COO_{(ac)}^- + H_{(ac)}^+$

$$Ka = \frac{[CH_3COO_{(ac)}^-][H_{(ac)}^+]}{[CH_3COOH_{(ac)}]}$$

$CH_3COO_{(ac)}^- + H_2O_{(l)} \rightleftarrows CH_3COOH_{(ac)} + OH^-_{(ac)}$

$$Kb = \frac{[CH_3COOH_{(ac)}][OH_{(ac)}^-]}{[CH_3COO_{(ac)}^-]}$$

$$Ka \times Kb = \frac{[CH_3COO_{(ac)}^-][H_{(ac)}^+]}{[CH_3COOH_{(ac)}]} \times \frac{[CH_3COOH_{(ac)}][OH_{(ac)}^-]}{[CH_3COO_{(ac)}^-]}$$

$Ka \times Kb = [H_{(ac)}^+]\,[OH_{(ac)}^-] = Kw = 1.0 \times 10^{-14}$

Esta expresión es aplicable a cualquier par conjugado acido-base.

A partir de los valores conocidos Ka o Kb, se pueden calcular el respectivo Kb o Ka del correspondiente conjugado.

Soluciones amortiguadoras o buffer

Una solución amortiguadora o buffer es aquella en la cual no se presentan cambios de pH cuando se le añaden pequeñas cantidades de ácidos o bases. Se emplean cuando se desea mantener el pH de la solución, para que ocurra una reacción determinada.

Una solución, para que ocurra una reacción determinada.

Una solución amortiguadora se forma mezclando un ácido débil y su sal o una base débil y su sal. Por ejemplo, para el par amortiguador ácido acético-acetato de sodio, la concentración de ion hidrogeno es:

$$CH_3COOH_{(ac)} \rightleftarrows H_{(ac)}^{+} + CH_3COO_{(ac)}^{-}$$

$$Ka = \frac{[CH_3COO_{(ac)}^{-}][H_{(ac)}^{+}]}{[CH_3COOH_{(ac)}]}$$

$$[H_{(ac)}^{+}] = \frac{Ka\ [CH_3COOH_{(ac)}]}{[CH_3COO_{(ac)}^{-}]}$$

$$-Log[H_{(ac)}^{+}] = \frac{-Log\ Ka - Log\ [CH_3COOH_{(ac)}]}{[CH_3COO_{(ac)}^{-}]}$$

$$pH = \frac{pKa - Log\ [CH_3COOH_{(ac)}]}{[CH_3COO_{(ac)}^{-}]}$$

Como Ka es muy pequeña, $[CH_3COO^{-}]$ es igual a la concentración de la sal en la solución. Las sales son electrolitos fuertes, y la ecuación puede escribirse como:

$$pH = \frac{pKa + Log\ [sal]}{[Acido]}$$

¿Como funcionan el mecanismo de amortiguamiento?:

El mecanismo de amortiguamiento para este tipo de mezcla se puede explicar de la siguiente manera.

El pH depende del logaritmo del cociente entre la concentración de la sal y la concentración del ácido y por tanto el pH de la solución no varía cuando se añade una pequeña cantidad de un ácido fuerte. Esta se combinara con una cantidad igual de la base conjugada del ácido para formar más ácido. En el ejemplo:

$$H_{(ac)}^{+} + CH_3COO_{(ac)}^{-} \rightleftarrows CH_3COOH_{(ac)}$$

La cantidad de ácido fuerte es muy pequeña, luego el cambio en la relación:

[SAL = IÓN ACETATO] / [ÁCIDO = ÁCIDO ACÉTICO]

Es pequeño y el pH varia muy poco. Cuando se añade una pequeña cantidad de base muy fuerte, esta reacciona con parte del ácido.

Para formar una cantidad equivalente de la base conjugada del ácido:

$OH_{(ac)}^{-} + CH_3COOH_{(ac)} \rightleftarrows CH_3COO_{(ac)}^{-} + H_2O_{(l)}$

Nuevamente, la relación:

[SAL = IÓN ACETATO] / [ÁCIDO = ÁCIDO ACÉTICO]

Varía muy poco y el pH no es modificado.

La cantidad de ácido o base que puede añadirse sin provocar un cambio notable en el pH de la solución depende de la capacidad amortiguadora de esta. Mientras mayores sean las concentraciones de sal y acido empleadas, se podrán tolerar mayores cantidades de ácidos o base.

Si ambas concentraciones son iguales, se alcanza el valor óptimo.

$$\frac{\text{Log[Sal]}}{\text{[Acido]}} = 1$$

pH = pKa

Ejemplo 4.1

A una solución amortiguadora que tiene una concentración 0.2 M de ácido acético y 0.2 M de acetato de sodio. Se le añaden 1 m L de ácido clorhídrico (HCl) 0.1 M a 10 mL de esta solución. Ka del ácido acético = 1.75×10^{-5}

Inicialmente, como las concentraciones de sal y acido son las mismas.

pH = pKa = -Log [1.75×10^{-5}]

pH = 4.76

Al añadir el HCl, se deben determinar las nuevas concentraciones del ácido acético y del Ion acetato.

Moles iniciales CH_3COOH = 0.2 mol / $1 \times 10 \times 10^{-3}$ L = 2×10^{-3} mol

Moles iniciales CH_3COO- = 0.2 mol / $1 \times 10 \times 10^{-3}$ L = 2×10^{-3} mol

El protón de HCl reacciona con la base conjugada del ácido:

$H_{(ac)}^{+}CH_3COO_{(ac)}^{-} \rightleftarrows CH_3COOH_{(ac)}$

Por lo tanto:

Moles finales CH_3COOH = 2×10^{-3} moles+0.1 moles.L^{-1} x1x10^{-3}L

= 2.1×10^{-3} moles

$[CH_3COOH_{(ac)}]$ = 2.1×10^{-3} mol/10 + 1x 10^{-3}L

= 2.1×10^{-3} mol/11×10^{-3} L

= 0.19 M

Moles finales CH_3COO^- = 2 x 10^{-3} – reaccionan
= 2 x 10^{-3} moles – 0.1mol.L^{-1}x1x10^{-3}L
= 1.9 x 10^{-3}mol

$[CH_3COO_{(ac)}^-]$=1.9 X10^{-3} moles/10+1x 10^{-3}L

$[CH_3COO_{(ac)}^-]$ = 1.9 mol/11 L=0.17 M

Luego:

$$pH = 4.76 + \frac{\log (0.17]M}{[0.19]M}$$

pH = 4.71

La valoración pH es 4.76 – 4.71 = 0.05 (bastante pequeña).

Si se hubiese añadido HCl a agua pura, sin amortiguador, la concentración final del Ion hidrogeno es:

Moles de HCl = 0.1 mol L^{-1} x 1 x10^{-3} L = 10^{-4} mol

$$[H^+_{(ac)}] = \frac{10^{-4}\ mol}{(10+1)x\ 10^{-3}l)} = \frac{10^{-4}\ mol}{11\ x10^{-3}l} = 10^{-2}\ M$$

pH = - Log $[H_{(ac)}^+]$

pH = - Log [10^2 M] = 2

El cambio de pH es 2 – 7 = 5, un valor muy grande, en la escala de acidez. Con esto se comprueba el efecto regulador de las soluciones amortiguadoras.

Titulación ácido base

En una titulación acido base se presenta una reacción de naturalización. Una cantidad de ácido reacciona con una cantidad equivalente de base, y el titulante es un ácido fuerte o una base fuerte. La sustancia a ser analizada puede ser una base fuerte. La sustancia a ser analizada puede ser una base fuerte, un ácido fuerte o un ácido débil.

Cálculo del peso equivalente y la normalidad de un ácido o una base

La unidad de reacción en una titulación acido base es el protón H^+. Si la sustancia es un ácido, se debe determinar el número de protones

reactivos que posee por molécula. Si es una base, es necesario determinar el número de protones que reaccionan con ella por molécula.

En función de ello, el peso equivalente de una sustancia que participa en la titulación acido base se define como el cociente entre el peso molecular de la sustancia y el número de protones que participan en la reacción.

$$\text{Peso Equivalente} = \text{PE} = \frac{\text{Peso Molecular}}{\text{número de } H^{+}\text{reactivos}}$$

Por ejemplo, para la titulación de hidróxido de sodio (NaOH) con ácido sulfúrico (H_2SO_4), los pesos equivalentes de cada uno de ellos son:

$$\text{PE NaOH} = \frac{\text{Peso Molecular NaOH}}{\text{número H+reactivos}} = \frac{\text{PM NaOH}}{1}$$

$$\text{PE } H_2SO_4 = \frac{\text{Peso Molecular } H_2SO_4}{\text{número H+reactivos}} = \frac{\text{PM } H_2\ SO_4}{2}$$

En el caso del ácido fosfórico, el primer protón esta ionizado con bastante fuerza, el segundo débilmente y el tercero muy débilmente por lo que no puede ser titulado. Si se elige titular solamente el primer protón, solo habrá una unidad de reacción y el peso equivalente es:

$$\text{PE} = \frac{\text{PM}}{\text{número de } H^{+}\text{reactivos}} = \frac{\text{PM}}{1} = \text{PM}$$

Si se elige titular dos protones, el peso equivalente es:

$$\text{PE} = \frac{\text{PM}}{\text{número de } H^{+}\text{reactivos}} = \frac{\text{PM}}{1} = \text{PM}$$

Igual atención debe prestarse a los ácidos débiles como por ejemplo el ácido acético (CH_3COOH). Este posee 4 protones en su molécula, pero solo se disocia un solo protón, por lo tanto:

$$\text{PE} = \frac{\text{PM}}{\text{número de } H^{+}\text{reactivos}} = \frac{\text{PM}}{1} = \text{PM}$$

En el caso de bases, el carbonato de sodio es una base fuerte, que reacciona con un ácido para producir bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$)

una base. Esta se puede titular con un ácido fuerte para dar dióxido de carbono (CO_2):

$CO_{3(ac)}^{2-}+H_{(ac)}^{+} \leftrightarrow HCO_{3(ac)}^{-}$

$HCO_{3(ac)}^{-}+H_{(ac)}^{+} \leftrightarrow H_2CO_{3(ac)}$

$H_2CO_{3(ac)} \leftrightarrow H_2O_{(l)}+CO_{2(g)}$

Por lo tanto, el peso equivalente depende de la reacción que se elija, Si es solo la primera reacción, será igual al peso molecular, si las dos reacciones están incluidas, el peso equivalente es la mitad del peso molecular.

Ejemplo 4.2

¿Cual es la normalidad de 250 mL de una solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 98%? La densidad del ácido sulfúrico a esta concentración es 1.8410 g mL-1. El peso molecular del ácido sulfúrico es 98 g mol-1.

Se determina primeramente el peso equivalente del H_2SO_4

$$PE = \frac{PM}{\text{número de } H^{+}\text{reactivos}} = \frac{PM}{2} = \frac{98}{2} = 49 g/equiv$$

Luego se calcula el número de equivalentes:

$$\text{Equivalentes} = \frac{\text{gramos sustancia}}{\text{Pequivalente}}$$

Como el H_2SO_4 tiene una concentración del 98%

$$g\ H_2SO_4 = \rho \times V \times \frac{98}{100} = \frac{1.840\ g}{mol} \times 250\ mL \times \frac{98}{100} = 451.05\ g$$

$$\text{Equivalentes } H_2SO_4 = \frac{g}{PE} = \frac{451.05\ g}{49\ g/equiv} = 9.21\ equiv$$

La normalidad de la solución de ácido sulfúrico es:

$$H = \frac{\text{equivalentes}}{\text{volumen}} = \frac{9.21\ \text{equivalentes}}{0.250\ L} = 36.84\ N$$

En unidades de miliequivalentes y mililitros será:

$$H = \frac{9210\ \text{mequiv}}{250\ mL} = 36.84\ N$$

Ejemplo 4.3

Se disuelve 5 g de hidróxido de sodio (NaOH) en 100 mL de agua.

Determinar:

1. ¿Cual es la normalidad de solución?

2. ¿Con cuántos mL de ácido clorhídrico (HCl) 2N neutralizan 50 mL de esta solución?

El peso molecular del NaOH es 40 g/mol.

1. El NaOH, posee un solo OH^- el cual neutraliza un H^+.

El peso equivalente, PE, es:

$$PE = \frac{PM}{\text{número de } H^+ \text{reactivos}} = \frac{PM}{1} = \frac{40}{1} = \frac{40\ g}{equiv}$$

El número de equivalente a NaOH es:

$$\text{Equivalente} = \frac{P(g\ sustancia)}{PE} = \frac{5g}{(40\ equi\ V/g)} = 0.13\ equiv$$

La normalidad de la solución es:

$$H = \frac{0.13\ equiv}{0.1\ L} = 1.30\ H$$

Un equivalente de ácido neutraliza un equivalente de base. Los equivalentes de base en 50 mL de solución son:

$$\text{Equivalentes NaOH} = 1.30\frac{equiv}{1} \times 50 \times 10^{-3}\ L = 0.07\ equiv$$

Estos son iguales a los equivalentes de HCl.

$$\text{Equivalentes HCl} = 2\ \frac{equiv}{1} \times V\ \text{Ácido}$$

Igualando ambas ecuaciones:

$$0.07\ \text{equivalentes} = 2\frac{equiv}{1} \times V\ \text{acido}$$

$$V\ \text{ácido} = \qquad = 0.035\ L$$

$$V\ \text{ácido} = 0.035\ L \times 1000\ \frac{mL}{L} = 35\ mL$$

Curvas de valoración de una titulación ácido fuerte – base fuerte

Las curvas de titulación se construyen graficando el pH de la solución como una función del volumen de titulante añadido. La curva de titulación permite detectar fácilmente el punto final de una titulación.

En el caso de una titulación acido fuerte – base fuerte, ambas sustancias se encuentran totalmente disociadas. Un ejemplo es la titulación de ácido clorhídrico con hidróxido de sodio:

$HCl_{(ac)} + NaOH_{(ac)} \leftrightarrow H_2O_{(ac)} + NaCl_{(ac)}$

En la forma disociada:

$H^+_{(ac)} + Cl^-_{(ac)} + Na_{(ac)}{}^+ + OH_{(ac)}- \leftrightarrow H_2O_{(ac)} + Na_{(ac)}{}^+ + Cl^-_{(ac)}$

El H^+ y el OH^- se combinan para formar H2O. Los otros iones (Na^+ y Cl^-) no varían, de modo que lo que ocurre es una reacción de neutralización acido – base. En la figura 4.5 se muestra una curva de titulación de 100 mL de HCl 0.1 N titulado con NaOH 0.1 N.

Al comienzo de la titulación se tiene solo HCl 0.1 M, el pH inicial de la titulación viene dado por el pH de la solución acida:

HCl	↔	$H_{(ac)}{}^+$	+	$Cl_{(ac)})_-$
0.1 M		0.1 M		0.1 M

Para el HCl la normalidad y la molaridad son iguales (PE = PM/1)

pH = -Log $[H^+]$

pH = -Log [0.1 M] =1

Al agregarse 20 mL de NaOH 0.1 N los equivalentes la base son:

$$\text{Equivalentes OH-} = V \times N = 20 \times 10^{-3}\ L \times 0.1\ N\ \frac{equiv}{1}$$

$$= 2 \times 10^{-3}\ eq = 2\ meq$$

Estos equivalentes neutralizan la misma cantidad de H+.

El volumen de ácido neutralizado se determina a partir de la fórmula de normalidad.

$$H = \frac{equiv}{volumen}$$

$$V\ neutralizado = \frac{equiv}{H} = \frac{meq}{Hv} = \frac{2\ meq}{0.1\ H} = 20\ mL$$

En la solución quedan 100 mL – 20 mL = 80 ml HCl 0.1 N

El volumen de solución es ahora 100 + 20 = 120 mL

La concentración de Iones hidrógeno es:

Moles H^+ = 80 x 10^{-3} l x 0.1 $\frac{mol}{1}$ = 8 x 10^{-3} mol

$[H^+] = \frac{8 \times 10^{-3} \text{ mol}}{120 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0.07 \text{ M}$

pH = - Log [H++]
pH = -Log [0.07 M] = 1.18
Al agregarse 40 mL de NaOH 0.1 H:

Equivalente OH- = 40 m x 0.1 $\frac{meq}{1}$ = 4 meq

Equivalentes H^+ neutralizado = 4 meq

Volumen ácido neutralizado = $\frac{4 \text{ meq}}{0.1 \text{ meq/mL}}$ = 40 mL

Volumen de ácido final = 100 mL– 40 mL = mL

Moles H^+ = 60 x10^{-3} mL x 0.1$\frac{mol}{1}$ = 6 x 10^{-3} mol

$[H^+] = \frac{6 \times 10^{-3} \text{ mol}}{140 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0.04 \text{ M}$

pH = -Log [H+]
pH = - Log [0.04 M] = 1.37
Al agregarse 80 mL de NaOH 0.1 H:

Equivalentes OH^- = 80 ml x 0.1 $\frac{meq}{mL}$ = 8 meq

Equivalentes H^+ neutralizados = 8 meq

Volumen acido neutralizado = $\frac{8 \text{ meq}}{0.1 \text{ meq/mL}}$ = 80 mL

Volumen de ácido final = 100 ml – 80 ml = 20 mL
Moles H^+ = 20 X 10^{-3} ml x 0.1 mol/1 = 2 x 10^{-3} mol

$[H+] = \frac{2 \times 10^{-3} \text{ mol}}{180 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0.01 \text{ M}$

pH = -Log [H+]
pH = -Log [0.04 M] = 1.95
Al agregarse 100 mL de NaOH 0.1 H:

$$\text{Equivalentes OH-} = 100 \text{ mL x } 0.1 \frac{\text{meq}}{1} = 10 \text{ meq}$$

Equivalentes H+ neutralizados = 10 meq

$$\text{Volumen acido neutralizado} = \frac{10 \text{ meq}}{0.1 \text{ meq/mL}} = 100 \text{ mL}$$

Volumen de ácido final = 100 mL– 100 mL = 0 mL

La neutralización es completa. La solución es agua pura (neutra) y el pH de la solución es el correspondiente al agua pura = 7.

Si se agrega un exceso de NaOH 0.1. Por ejemplo, un 10% del requerido para la neutralización:

VNaOH añadido = 100 x 1.1 = 110 mL
V NaOH en exceso = 10 mL

$$\text{Equivalente } OH^- = 10 \text{ ml x } 0.1 \frac{\text{meq}}{\text{mL}} = 1 \text{ meq}$$

$$[OH-] = \frac{1 \text{ X } 10\text{-}3 \text{ mol}}{210 \text{ x } 10\text{-}3 \text{ L}} = 4.76 \text{ x } 10\text{-}3 \text{ M}$$

$$[H+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{4.76 \text{ X } 10^{-3}} = 2.10 \text{ X } 10^{-12} \text{ M}$$

pH = -Log [H+]
pH= -Log [2.10 x 10^{-12} M] = 11.68
Con estos valores se construye la curva de titulación. Figura 4.5.

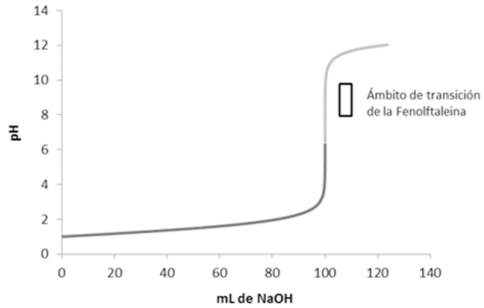


Figura 4.5. Curva de Valoración de 100 mL de HCl 0.1 N versus NaOH 0.1 N

Se observa en la curva:

1. Que al aproximarse al punto de equivalencia (neutralización completa), el pH de la solución varia poco a poco, de 1 hasta 1.95.

2. Al llegar al punto de equivalencia el cambio es brusco. Se pasa de 1.95 hasta 7.

3. Si se continua agregando exceso de NaOH, se pasa de 7 hasta 11.68 (correspondiente al pH de la solución de NaOH 0.1M).

Se puede notar que el pH permanece casi constante a ambos lados del punto de equivalencia pero varia apreciablemente en las cercanías de este punto. Este cambio permite detectar el punto final de una titulación.

La magnitud del cambio depende de la concentración del acido y de la concentración de la base. En la figura 4.6 se muestran las curvas de titulación para distintas concentraciones de estos.

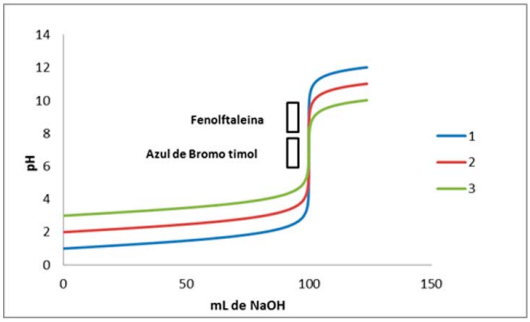


Figura 4.6. Curvas de Valoración. Efecto de la concentración en la magnitud del cambio en el punto final. Curva 1. 100 mL de HCl 0.1N versus NaOH 0.1 N. Curva 2. 100 mL de HCl 0.01 N versus NaOH 0.01 N. Curva 3. 100 mL de HCl 0.001 N versus NaOH 0.001N.

En la figura 4.7 se muestra la titulación del NaOH 0.1 N con HCl 0.1N. La curva de titulación inversa es una imagen en el espejo de la curva de titulación del HCl 0.1N con NaOH 0.1N.

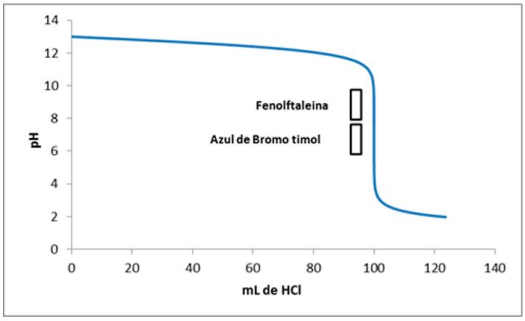


Figura 4.7. Curva de Valoracion para 100 mL de NaOH 0.1 N versus HCl 0.1N.

Detección del punto final. Empleo de indicadores

El objetivo de las titulaciones es determinar en qué momento se alcanza el punto de equivalencia. El punto que indica el final de la reacción, se denomina punto final. En una titulación se busca que el punto final coincida con o se encuentre muy cercano al punto de equivalencia. Esto se trata de lograr con la construcción de la curva de titulación.

Otra manera de determinar el punto final de una titulación es mediante el empleo de un indicador, el cual se añade a la solución a titular, con el propósito de detectar visualmente, un cambio de color en la solución.

Los indicadores empleados en las reacciones de neutralización son ácidos o bases débiles de colores muy fuertes. El color de la forma ionizada es diferente al de la forma no ionizada, por ejemplo, una puede ser incolora y la otra pigmentada (Figura 4.8).

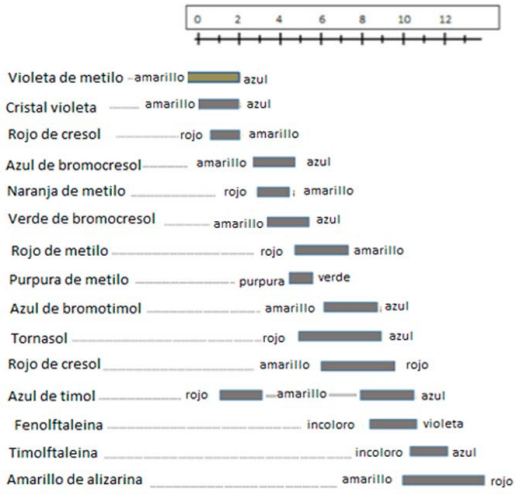


Figura 4.8. Rango de transición de pH y colores de indicadores mas empleados en titulaciones acido-base.

Si el indicado es una acido débil, representado como HIn, su forma no ionizada tiene color rojo, mientras que el de la forma ionizada In, es azul:

$$\underset{\text{(rojo)}}{HIn} \longrightarrow \underset{\text{(azul)}}{H^+ + In^-}$$

Su constante de disociación viene dada por la expresión:

$$KInd = \frac{[H+]\ [In-]}{[HIn]}$$

Tomando –Log a ambos lados de la ecuación:

$$-Log\ [H^+] = -Log = \left| \frac{KInd\ [HIn]}{[In^-]} \right|$$

$$-Log\ [H^+] = -\ |\ Log\ KInd + Log\ [HIn]\ - Log\ [\ In^-]\ |$$

$$-Log\ [H^+] = -\ Log\ KInd^- + Log\ [HIn]\ + Log\ [\ In^-]$$

Aplicando la definición de pH y pKInd

$$pH = pKInd + Log\ \frac{[In^-]}{[HIn]}$$

El cambio de color se presenta en un rango de pH (figura 4.8).

Cuando ambas formas del indicador, la disociada y la no disociada son pigmentadas, se observa un solo color cuando una de las concentraciones es 10 veces mayor que la otra. En la solución solo se nota el color de la forma más concentrada.

Por ejemplo;

Cuando se nota solo el color de la forma disociada.

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} = 10$$

pH= PkInd +1

Cuando se nota solo el color de la forma no disociada:

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} = \frac{1}{10} = 10$$

pH= pKInd -1

Por lo tanto, el pH varía de pKind + 1 a pKind -1 de un color a otro. Es decir, el cambio de color corresponde a un cambio de pH de 2 unidades.

La mayoría de los indicadores presenta un rango de transición de pH de dos unidades. Durante esta transición, el color que se observa en la solución, es una mezcla de las formas coloreadas.

En el punto intermedio de la transición, las concentraciones de ambas formas son iguales, y pH= pKind. Por lo tanto, el pKind deberá ser cercano al pH en el punto final de equivalencia de una neutralización.

La transición se observa con más facilidad cuando una de las formas del indicador es incolora. Por este motivo es que se suele usar la fenolftaleína como indicador en las titulaciones de ácidos y bases fuertes.

Debido a que un indicador es un ácido o una base débil, la cantidad empleada debe ser mínima, para que no afecte el pH de la solución y solo se necesite una pequeña cantidad de titulante para el cambio de color.

Elección del indicador

Los compuestos que tienen propiedades de indicador acido-base son muchos y abarcan una gran variedad de estructuras orgánicas. Para cualquier intervalo de pH deseado se puede encontrar el indicador requerido (Figura 4.8).

Los intervalos de transición de los indicadores acido base más empleados en reacciones de neutralización, son mostrados en la figura 4.9, cualquiera de los tres producirá un punto final con un cierto error de valoración. Esto dependerá de la concentración de los reaccionantes empleados en la titulación.

Cuando la concentración de los reaccionantes es 0.1N, curva A, el error de valoración es despreciable y se puede emplear cualquiera de los tres indicadores. Sin embargo, cuando las soluciones empleadas son muy diluidas, 0.001 N, curva B, únicamente el azul de bromotimol es el que puede ser empleado.

Incluso con este indicador es difícil de detectar el punto final.

Las valoraciones de soluciones muy diluidas (con concentraciones menores a 0.001N) no se pueden realizar, ya que no es posible detectar el punto final de la valoración.

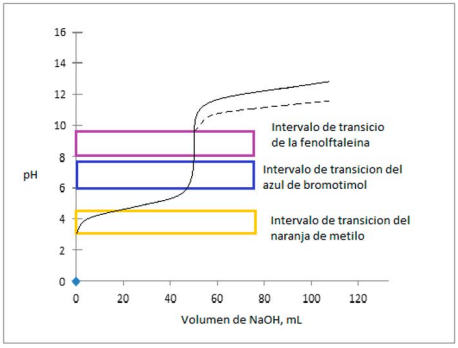


Figura 4.9. Curva para la valoración de 50 mL de Acido Acetico con Hidroxido de Sodio. A. Concentraciones de 0.1 N. B. Concentraciones de 0.001 N.

Curvas de valoración de un ácido débil o de una base débil

La construcción de una curva de valoración para una solución de un ácido débil o una base débil es algo más complicada que en el caso en que ambos son fuertes (se debe tener en cuenta la disolución del ácido o base).

En el cálculo de la curva de valoración completa, deben emplearse cuatro diferentes tipos de cálculos, correspondientes a cuatro partes distintas de la curva.

1. Al inicio de la valoración, la solución contiene solamente un ácido o una base débil, y el cálculo se realiza en base a la concentración de esta sustancia.

2. La adición del titulante (en cantidades que no permiten alcanzar el punto de equivalencia) genera una serie de soluciones reguladoras. El pH de cada una de ellas se calcula a partir de la concentración de la sal formada y la concentración del ácido o base residual.

3. En el punto de equivalencia, la solución contiene solamente la sal del ácido o base débil que se está valorando, y el pH puede ser calculado a partir de la concentración de esta sustancia.

4. Finalmente, después del punto de equivalencia, está presente un exceso del titulante (ácido o base fuerte), el cual evita la hidrolisis de la sal. El pH se calcula a partir de la concentración final del titulante.

Curva de valoración de una titulación de una ácido débil con una base fuerte

En la figura 4.10 se muestra la curva de valoración de 100 mL de ácido acético (ácido débil) 0.1 N con hidróxido de sodio (base fuerte) 0.1 N.

La reacción de neutralización es:

$$CH_3COOH_{(ac)} + Na_{(ac)}^{+} + OH_{(ac)}^{-} \rightleftarrows CH_3COOH_{(ac}^{-} + Na_{(ac)}^{+} + H_2O_{(l)}$$

La constante de disociación del ácido acético es 1.86×10^{-5}.

Para la concentración de la curva de valoración, se determina el pH para los siguientes volúmenes de solución titulante:

1. Al principio de la valoración.
2. Al agregar 20 mL de hidróxido de sodio (NaOH).
3. Al agregarse 60 mL de hidróxido de sodio.
4. En el punto de equivalencia.

5. Después de haber adicionado un exceso del 10 % con respecto al volumen requerido de base para alcanzar el punto de equivalencia.

1. Al principio de la titulación, el pH es el correspondiente al ácido acético 0.1 N. En este caso, el peso equivalente y el peso molecular del ácido son iguales, por lo tanto, la molaridad y normalidad también son iguales.

0.1 N= 0.1 M

$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO_{ac}^- + H_{ac}^+$$

0.1 –x x x

$$KD= \frac{[CH_3COO-]\,[H^+]}{[CH_3COOH]} = 1.86X10\ -5$$

Si X= concentración disociada

$X= [H^+] = [CH_3COO^-]$

$$1.86X10^{-5} = \frac{X \times X}{0.1 - x} = \frac{X^2}{0.1}$$

$X= 1.86X10^{-5} * 0.1 = 1.86X10^{-6}$

$X= (1.86X10^{-6})^{1/2}$

$X= 1.36\ X10^{-3}$ M

$pH= -Log\ [H^+]$

$pH= -Log\ [1.36\ X10^{-3}]$

pH=2.87

2. Cuando se añaden 20 mL de NaOH 0.1 N.

Equivalentes base añadidos= $0.1\ \frac{meq}{mL}$ x 20 mL = 2 meq

Equivalentes acido iniciales = = $0.1\ \frac{meq}{mL}$ x 100 mL= 10 meq

Equivalentes acido no neutralizados = 10 – 2 = 8 meq

Normalidad acido no neutralizado= $\frac{8meq}{(100 + 20)mL}$ = 0.07 N

Ahora la molaridad del ácido es 0.07 N. la solución es un ácido acético de concentración 0.07 M, su pH es:

1.86X10 -5 = X2

X2= 0.07 x 1.86X10 -5 = 1.3 x 10^{-6}

X= (1.36 X10^{-5}) ½

X= 1.14 x 10^{-3} M = [H^+]

pH= -Log [1.14X 10^{-3}]

pH= 2.94

3. Al agregarse 60 mL de NaOH 0.1 N.

Equivalentes base añadidos= $0.1 \frac{meq}{mL}$ x 60 mL = 6 meq

|

Equivalentes acido no neutralizados = 10^{-6} = 4 meq

Normalidad acido no neutralizado= $\frac{4meq}{(100 + 60)\ mL}$ = 0.03 N

El pH correspondiente a una solución de ácido acético 0.03 N es:

X2= 0.03 x 1.86X10 -5 = 4.65 x 10^{-7}

X= (4.65 X10^{-7}) ½

X= 6.82 x 10^{-4} M = [H^+]

pH= -Log [6.82X 10^{-4}]

pH= 2.17

4. En el punto de equivalencia.

En este punto la solución es neutra, luego los equivalentes de base añadidos son iguales a los equivalentes de ácido iniciales.

Equivalentes base añadidos = equivalentes de ácido iniciales = 10 meq

Como la concentración del NaOH ES 0.1 N, el volumen requerido para la neutralización total es:

V neut. total * $\frac{0.1\ meq}{mL}$ = 10 meq

V neut. Total = 10 meq $\frac{10\ meq}{0.1\ meq\ mL^{-1}}$ = 100 mL

En el punto de equivalencia, solo está presente la sal formada: el acetato de sodio (electrolito fuerte). Los iones acetatos (CH_3COO-) se hidrolizan según la reacción:

$CH_3COO_{(ac)}^- + H_2O_{(l)} \rightleftarrows CH_3COOH_{(ac)} + OH_{(ac)}^-$

La constante de hidrolisis, Kh es:

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

Como $Kw = [H^+]\,[OH^-] = 1X10^{-14}$

$$Y\ Kd = \frac{[CH_3COO^-]\,[H^+]}{[CH_3COOH]}$$

El cociente

$$\frac{Kw}{Kd} = \frac{[H^+]\,[OH^-]}{\dfrac{[CH_3COO^-][H^+]}{[CH_3COOH]}} = \frac{[CH_3COOH]}{\dfrac{[OH^-]}{[CH_3COO^-]}}$$

Corresponde al valor de la constante de hidrolisis.
Por lo tanto:

$$Kh = \frac{Kw}{Kd} = \frac{1x\ 10^{-14}}{1.86\ x10^{-5}} = 5.38\ x10^{-10}$$

Como Kh es un valor pequeño, la hidrolisis no es grande.
Si $Y = [OH^-] = [CH_3COOH]$

$$Kh = \frac{Y\ x\ Y}{[CH_3COO^-]-Y} = \frac{Y^2}{[CH_3COO^-]}$$

La concentración de $[CH_3COO^-]$ es:

$[CH_3COO\text{-}\ ]$ = = 0.05 N = 0.05 M

$Y2 = Kh\ x\ [CH_3COO^-]$
$Y = (Kh\ x\ [CH_3COO^-])\ ½$
$Y = (5.38X\ 10^{-10}\ X\ 0.05)^{1/2}$
$Y = 5.18\ X\ 10^{-6}\ M = [OH^-]$
La concentración de $[H^+]$ es:

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

$[H^+] = 1.93\ x10^{-9}\ M$
$pH = -Log\ (1.93\ x10^{-9}\ M) = 8.71$

5. Al añadir un exceso del 10% del volumen requerido para alcanzar el punto de equivalencia.

Volumen en exceso= 100 mL x 0.1 = 10 mL
Volumen total añadido = 100 mL + 10 mL = 100 mL
Se tiene un exceso de NaOH 0.1 N.

Equivalentes en exceso de base $= 10 \text{ mL} \times \frac{0.1 \text{ meq}}{\text{mL}} = 1 \text{ meq}$

Concentración NaOH en exceso = = 0.01 N

El NaOH es un electrolito fuerte:
$NaOH \rightleftarrows Na^{+}(ac) + OH^{-}(ac)$
0.01 M 0.01 M 0.01 M
Por lo tanto:
$[OH^{-}] = 0.01$ M

Y, $[H^{+}] = \frac{10^{-14}}{0.01} = 10^{-12}$ M

pH= -Log $[10^{-12}]$
pH= 12

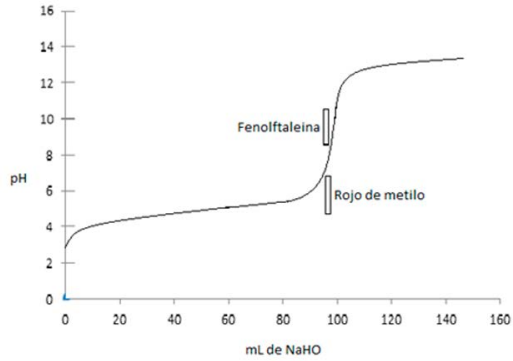


Figura 4.10. Curva de Valoración de 100 mL de CH 3COOH 0.1 N

Curva de valoración de una titulación de una base débil con un ácido fuerte

En la figura 4.11 se muestra la curva de valoración de 100 ml de hidróxido de amonio NH4OH 0.1 N titulados con ácido clorhídrico 0.1 N.

La constante de disociación del hidróxido de amonio es 1.75×10^{-5}.

$NH_4OH \rightleftarrows NH^{4+} + OH^{-}$

La reacción de neutralización es:

$OH^- + H^+ \rightleftarrows H_2O$

Para la construcción de la curva de valoración se van a determinar los valores de pH.

1. Al comienzo de la titulación.
2. Al agregarse 20 ml de HCl 0.1 N.
3. Al agregarse 60 ml de HCl 0.1 N.
4. En el punto de equivalencia.
5. Después de haber adicionado un exceso del 10 % con respecto al volumen requerido de ácido para alcanzar el punto de equivalencia.

1. Al comienzo de la titulación. El pH corresponde a una solución de NH_4OH 0.1 N.

$NH_4OH \rightleftarrows NH^{4+}_{(ac)} + OH^-_{(ac)}$

$$Kb = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = 1.75 \times 10^{-5}$$

Como $[OH^-] = [NH_4^+]$

$[OH^-]^2 = 1.86 \times 10^{-5} \; [NH_4OH]$

$[OH^-]^2 = 1.86 \times 10^{-5} \; [0.1]$

$[OH^-] = (1.75 \times 10^{-6})^{1/2}$

$[OH^-] = 1.32 \times 10^{-3}$ M

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{1.32 \times 10^{-3}}$$

$[H+] = 7.56 \times 10^{-12}$ M

pH= -Log [7.33×10^{-12}]

pH= 11.12

2. Al agregarse 20 ml de HCl 0.1 N.

$$\text{Equivalentes acido añadidos} = \frac{0.1 \text{ meq}}{\text{mL}} \times 20 \text{ mL} = 2 \text{ meq}$$

Equivalentes base iniciales = x 100 mL = 10 meq

Equivalentes base no neutralizados = 10 – 2 = 8 meq

$$[NH4OH] = \frac{8 \text{ meq}}{(100 + 20) \text{ mL}} = 0.07 \text{ N}$$

$$Kb = \frac{[NH_4^+]\,[OH^-]}{[NH_4OH]} = 1.75 \times 10^{-5}$$

$[OH^-]^2 = Kb \times [NH_4OH]$
$[OH^-] = (Kb\,[NH_4OH])^{1/2}$
$[OH^-] = (1.75 \times 10^{-4} \times 0.07)^{1/2}$
$[OH^-] = 1.08 \times 10^{-3}$ M

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{1.08 \times 10^{-3}} = 9.26 \times 10^{-12}$$

pH= -Log $[9.26 \times 10^{-12}]$
pH= 11.03
3. Al agregarse 60 ml de HCl 0.1 N.

$$\text{Equivalentes acido añadidos} = \frac{0.1\ \text{meq}}{\text{mL}} \times 60\ \text{mL} = 6\ \text{meq}$$

Equivalentes base no neutralizados = 10^{-6} = 4 meq

$$[NH_4OH] = \frac{4\text{meq}}{(100 + 60)\ \text{mL}} = 0.03\ \text{N}$$

$[OH^-] = (Kb\,[NH_4OH])^{1/2}$
$[OH^-] = (1.75 \times 10^{-5} \times 0.03)^{1/2}$
$[OH^-] = 6.61 \times 10^{-4}$ M

$$(H^+] = \frac{10^{-14}}{6.61 \times 10^{-4}} = 1.51 \times 10^{-11}$$

pH= -Log $[1.51 \times 10^{-11}]$
pH= 10.82
4. En el punto de equivalencia.
Equivalentes de ácido= equivalentes de base
Se puede calcular el volumen de ácido requerido para alcanzar el punto de equivalencia.
V neut. total x 0.1 meq mL^{-1} = 10 meq

V neut. Total = = 100 mL

El punto de equivalencia solo hay NH_4^+ y Cl^-

El NH_4^+ se hidroliza según la ecuación:

$NH_4ac^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + OH_3ac^+$

$$Kh = \frac{[NH_4OH]\,[H^+]}{[NH4^+]}$$

$$[NH^{4+}] = \frac{10\ meq}{(100+100)\ mL} = 0.05\ N$$

$$\text{Como } Kd = \frac{[\,NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]}$$

Y $Kw = [H^+]\ [OH^-]$

$$Kw = \frac{[H^+]\,[OH^-]}{[NH_4OH][H^+]} = \frac{[NH_4OH]\,[H^+]}{[\,NH_4^+]} = \frac{kH}{[NH_4OH]}$$

$$\frac{Kw}{Kb} = Kh = \frac{10^{-14}}{1.75x10^{-5}} = 5.71x10^{-10}$$

Como el valor de la constante es pequeño, la hidrolisis es poca. De acuerdo con la reacción:

$[H^+] = [NH_4OH] = X$

$$Kh = \frac{X^2}{[NH_4^+]} = \frac{X^2}{0.05}$$

$X= (Kh\ x\ 0.05\ )^{½}$

$X= [H^+] = (5.71x10\text{-}10\ x\ \ 0.05)\ ½$

$[H^+] = 5.35x\ 10^{-6}$

pH= 5.27

5. Después de haber adicionado un exceso del 10 % con respecto al volumen requerido de ácido para alcanzar el punto de equivalencia.

Vácido en exceso= 100 x 0.1 = 10 mL

Equivalente acido en exceso = 10 mL x 0.1 meq mL^{-1} = 1 meq

[HCl] exceso = 1 meq/ 210 mL = $4.76\ x\ 10^{-3}$ N

[HCl] exceso = 4.76 x 10-3 M

El HCl es un electrolito fuerte:

$HCl_{(ac)} \rightleftarrows H^+_{(ac)} + Cl^-$ (ac)

Por lo tanto: $[H^+] = 4.76 \times 10^{-3}$ M

pH= -Log $[4.76 \times 10^{-3}]$

pH= 2.32

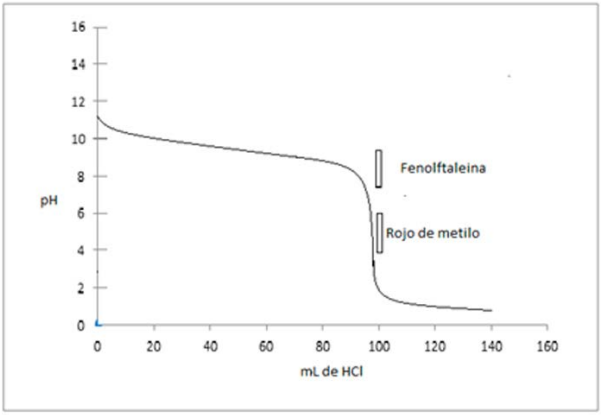


Figura 4.11. Curva de Valoración del NH4OH 0.1 N con HCl 0.1 N

Ácidos polipróticos y sus curvas de valoración

Los ácidos polipróticos son aquellos que tienen más de un protón ionizable. Estos ácidos se ionizan y en cada paso se puede escribir una constante de ionización. Por ejemplo, la ionización del acido fosfórico.

Primera ionización

$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^-$

$Kd1 = \frac{[H^+]\,[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 1.1 \times 10^{-2}$

Segunda ionización

$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{-2}$

$Kd_2 = \frac{[H^+]\,[HPO_4^{-2}]}{[H_2PO_4^-]} = 7.5 \times 10^{-6}$

Tercera ionización

$HPO_4^{-2} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{-3}$

$Kd_3 = \quad = 4.8 \times 10^{-13}$

En la construcción de la curva de valoración del ácido fosfórico con una base fuerte, se debe tomar en cuenta los aportes de protones por cada ionización. En este caso, como la diferencia entre las constantes es de alrededor de 10 3, cada protón puede diferenciarse en la titulación.

Los cálculos se simplifican porque el sistema se puede considerar con una mezcla de tres ácidos débiles (H_3PO_4, $H_2PO_4^-$ y HPO_4^{2-}).

El anión que se encuentra en el lado derecho de la reacción de ionización puede considerarse como la sal (base conjugada) del ácido de la cual se deriva.

En la primera ionización del $H_2PO_4^-$ es la sal del H_3PO_4, en la segunda ionización del HPO_4^{2-} es la sal del ácido $H_2PO_4^-$ y en la tercera ionización del PO_4^{-3} es la sal del ácido HPO_4^{2-}. Cada una de estas parejas constituye un sistema amortiguador (ácido o base débil + sal proveniente del ácido a la base débil).

Estas parejas permiten preparar soluciones amortiguadoras de ortofosfato en un rango muy amplio de pH. La capacidad amortiguadora óptima de cada pareja se presenta al pH que corresponde a su pKa.

En la curva de valoración de 25 ml de $H_3po_4$0.5N con una solución de NaOH 0.5 N, se pueden observar dos puntos de inflexión (Figura 4.12), los correspondientes a los puntos de equivalencia de la primera y segunda ionización. El tercer punto de equivalencia no puede observarse debido a que el HPO_4^{2-} es un ácido muy débil (Kd=4.8X10^{-13}), y prácticamente no se disocia.

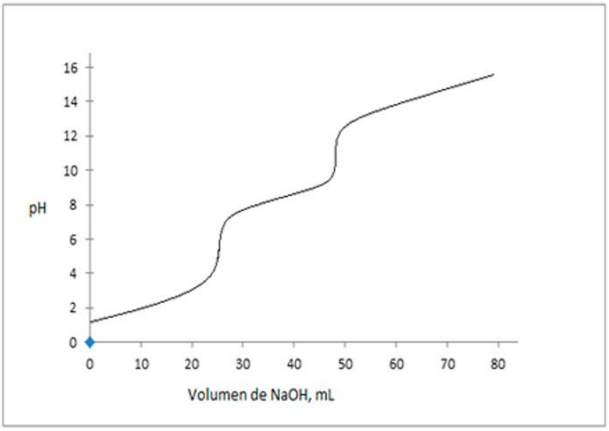


Figura 4.12. Curva de valoración de 25 mL de H3PO4 0.5 N con NaOH 0.5 N.

Curvas de valoración de sales de ácidos polipróticos

En un análisis volumétrico son importantes varias sales de ácidos polipróticos. Por ejemplo, el carbonato de sodio y el bicarbonato de sodio provenientes del ácido carbónico (H_2CO_3).

Las reacciones de disociación, para el ácido carbónico son:

Primera ionización:

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$$

$$K_{d1} = \frac{[H^+]\,[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4.6 \text{ X } 10^{-7}$$

Segunda ionización:

$$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{-2}$$

$$K_{d2} = \frac{[H^+]\,[CO_3^{-2}]}{[HCO_3^-]} = 4.4 \text{ X } 10^{-11}$$

Como la relación entre las constantes K_{d1} y K_{d2} es mayor de 10 3, la curva de valoración es semejante a la obtenida para una mezcla de dos ácidos débiles.

En la valoración de una solución de carbonato de sodio (Na_2co_3) con ácido clorhídrico (HCl), se presentan dos puntos de equivalencia: el correspondiente a la neutralización del carbonato (CO_3^{2-}) y el correspondiente a la neutralización del bicarbonato (HCO_3). (Figura 4.13).

Al agregarse HCl a la solución de carbonato de sodio, se forma una solución amortiguadora (carbonato-bicarbonato) y el pH se calcula a partir de K_{d2}.

En el primer punto de equivalencia se forma una disolución de bicarbonato de sodio. Si se titulan 25 mL de Na_2CO_3 0.1 N con HCl 0.1 N, el pH correspondiente al primer punto de equivalencia es:

Eq de base neutralizados = 25 mL x 0.1 meq mL-1 = 2.5 meq

$$\text{Volumen acido requerido para neutralizar} = \frac{2.5 \text{ meq}}{0.1 \text{ meq mL}} = 25 \text{ mL}$$

la reacción de neutralización es:

$$CO_3^{2-} + H^+ \rightleftarrows HCO_3^-$$

En la solución solo hay iones HCO_3- el cual se hidroliza:

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^-$$

$$Kh\ 1= \frac{[H_2CO_3][OH^-]}{[HCO_3^-]}$$

Como Kw = $[H^+]\ [OH^-] = 10^{-14}$

Y

$$K_{d1} = \frac{[H^+]\ [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4.6 \times 10^{-7}$$

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

$$\frac{K_w}{K_d} = \frac{10^{-14}}{4\text{-}6 \times 10^{-7}} = 2.24 \times 10\ \text{-}8$$

Por lo tanto:

$$\frac{[H_2CO_3]\ [OH^-]}{[HCO_3^-]} = 2.24 \times 10^{-8}$$

Para la hidrólisis: $[H_2CO_3]=[OH^-]= X$

y,

$$[HCO_3^-] = \frac{2.5\ meq}{(25 + 25)mL} = 0.05\ N$$

$[HCO_3^-] = 0.05\ N = 0.05\ M$

$[OH^-]_2 = 2.24 \times 10^{-8}\ [HCO_3^-]$

$[OH^-] = (2.24 \times 10^{-8}\ [HCO_3^-])^{1/2}$

$[OH^-] = (2.24 \times 10^{-8} \times 0.05)^{1/2}$

$[OH^-] = 3.35 \times 10^{-5}\ M$

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{3.35 \times 10\ \text{-}5} = 2.99 \times 10\ \text{-}10$$

pH= -Log [2.99 x 10 -10] = 9.52

Este es el valor correspondiente al primer punto de equivalencia.

En el segundo punto de equivalencia, se neutralizan todos los iones bicarbonato y solo existen en la solución acido carbónico y cloruro de sodio.

$$HCO_3^- + H^+ \longrightarrow H_2CO_3 \longrightarrow H_2O + CO_2$$

El pH se calcula a partir de la constante de disociación del ácido carbónico.

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$$

$$K_{d1} = \frac{[H^+]\,[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

Se han necesitado 25 mL para alcanzar el primer punto de equivalencia y otros 25 mL para alcanzar el segundo punto de equivalencia.

$$H_2CO_3 = \frac{2.5 \text{ meq}}{(25+25+25) \text{ mL}} = 0.03 \text{ N}$$

$[H_2CO_3] = 0.03 \text{ N} = 0.03 \text{ M}$

como,

$[H^+] = [HCO_3^-]$

$[H^+]^2 = (K_{d1}[H_2CO_3])^{1/2}$

$[H^+] = (4.6 \times 10^{-7} \times 0.03 \text{ M})^{1/2}$

$[H^+] = 1.24 \times 10^{-4}$

$pH = -\text{Log}\,(1.24 \times 10^{-4}) = 3.91$

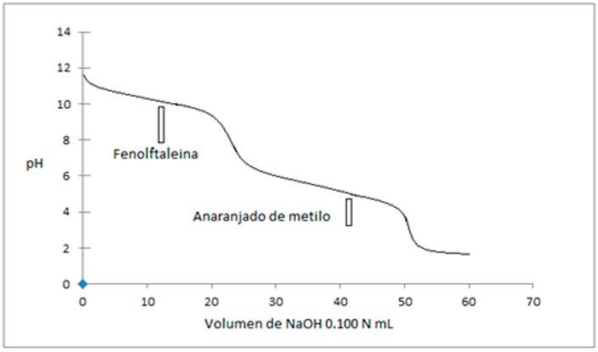


Figura 4.13. Curva de valoración de25 mL de Na2CO3 con HCl 0.1 N

En la figura 4.13 se observan los dos puntos finales. El segundo punto está mejor definido que el primero.

Para la determinación del punto final de cada neutralización, se requiere de dos indicadores cuyos valores de pKa se encuentren cercanos al valor del pH en cada punto de equivalencia. Para pH básicos, como el del primer punto de equivalencia, pH = (9.52), se emplea la fenolftaleína. Para pH ácidos, como el del segundo punto de equivalencia (pH = 3.91), se emplea el anaranjado de metilo (figura 4.13).

Mediante el empleo de indicadores apropiados, es posible detectar con bastante exactitud los puntos de equivalencia en una titulación de una mezcla de sales y a partir de estos calcular la composición de la mezcla.

Ejemplo 4.4

Una muestra de carbonato de sodio (Na_2CO_3) impuro se valora con acido sulfúrico (H_2SO_4) 0.5 N. La muestra pesa 1.00 g y se requieren de 25 mL del acido para alcanzar el punto final de la neutralización. Calcular el porcentaje de carbonato en la muestra (suponga que no existen impurezas básicas en la muestra).

Peso molecular del Na_2CO_3 = 106 g mol^{-1}

En la neutralización total (punto final), los equivalentes de acido empleados en la titulación son iguales a los equivalentes de base (Na_2CO_3) presentes en la muestra.

Equivalentes acido= equivalentes base

Equivalentes acido = 25 mL x 0.5 meq mL^{-1} = 12.5 meq

Por lo tanto, en la muestra existen 12.5 meq de Na_2CO_3.

El peso equivalente del Na_2CO_3 es:

PE = PM/ 2 = 106/ 2 = 53 g equiv-1

$$g\ Na_2CO_3 = 12.5\ meq \times \frac{1\ equiv}{1000\ meq} \times \frac{53\ g}{equiv} = 0.\ 66\ g$$

$$\%\ Na_2CO_3\ (muestra) = \frac{0.66\ g}{1\ g} \times 100 = 66\%$$

Ejemplo 4.5

Una muestra de 0.2 g de mineral que contiene carbonato de calcio ($CaCO_3$) y carbonato de bario ($BaCO_3$), requiere de 10 ml de HCl 0.25 N para alcanzar el punto final de la neutralización. Calcular la composición de la muestra.

Peso molecular del $CaCO_3$: 100.09 g mol^{-1}

Peso molecular del $BaCO_3$: 197.37 g mol^{-1}

Sean:

X= g de $CaCO_3$ en la muestra

Y= g de $BaCO_3$ en la muestra

X + Y = 0.2

Los equivalentes e acido empleados en la titulación son:

Equiv ácido= 10 mL x 0.25 meq mL-1 = 2.5 meq

$$\text{Equiv ácido} = 2.5 \text{ meq} \times \frac{1 \text{ equiv}}{1000 \text{ meq}} = 0.0025 \text{ equiv}$$

Los equivalentes de base son:

$$\text{PE } CaCO_3 = \frac{PM}{2} = \frac{100.09}{2} = 50.045 \text{ g equiv-1}$$

$$\text{PE } BaCO_3 = \frac{PM}{2} = \frac{197.37}{2} = 98.650 \text{ g equiv-1}$$

$$\text{Equiv } CaCO_3 = \frac{X \text{ g}}{50.045 \text{ g equiv}^{-1}}$$

$$\text{Equiv } BaCO_3 = \frac{Y \text{ g}}{50.045 \text{ g equiv}^{-1}}$$

$$\frac{X}{50.045} + \frac{Y}{98.650} = 0.0025$$

Resolviendo simultáneamente, las dos ecuaciones:

$X + Y = 0.2$

$$\frac{X}{50.045} \quad \frac{Y}{98.650} = 0.0025$$

Se obtiene:

X = 0.0485 g de $CaCO_3$

Y= 0.1585 g de $BaCO_3$

Los porcentajes son:

$$\% \ CaCO_3 = \frac{0.0485 \text{ g}}{0.2\text{g}} X\ 100 = 24.25\%$$

$$\% \ BaCO_3 = \frac{0.1585 \text{ g}}{0.2\text{g}} X\ 100 = 79.25\%$$

La suma de los porcentajes debe ser 100:

24.25 + 79.25 = 100

Ve que la muestra está formada solo por los dos carbonatos.

Ejemplo 4.6

Una muestra constituida por carbonato de calcio ($CaCO_3$) y carbonato de estroncio ($SrCO_3$) pesa 1.5 g. en la neutralización total de la muestra con ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0.5 N se gastan 50 mL.

Determinar:

1. Composición de la muestra.

2. Pesos de $CaSO_3$ y $SrSO_3$ obtenidos, si las reacciones de neutralización son:

$CaCO_3 + H_2SO_4 \rightleftarrows CaSO_4 + H_2CO_3$

$SrCO_3 + H_2SO_4 \rightleftarrows SrSO_4 + H_2CO_3$

3. ¿Cuál es el porcentaje de pérdida de peso de la muestra, si esta se calcina?. Las reacciones en la calcinación son:

$CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$ (g)

$SrCO_3 \rightleftarrows SrO + CO_2$ (g)

Las perdidas corresponden al CO_2, formado en la calcinación.

Pesos moleculares:

$CaCO_3$ = 100.09 g mol-1

$SrCO_3$= 147.64 g mol-1

$CaSO_4$ = 136.15 g mol-1

$SrSO_4$ = 183.70 g mol-1

CO_2= 44.00 g mol-1

1. El procedimiento es semejante al problema anterior:

X= g de $CaCO_3$

Y = g de $SrCO_3$

X + Y = 1.00

Equivalentes H_2SO_4 = 0.5 meq mL-1 X 50 mL X 1 equiv/1000 meq

Equivalentes H_2SO_4 = 0.25 equiv

Estos corresponden a los equivalentes de base:

Equivalentes $CaCO_3$ + equivalentes $SrCO_3$ = equiv acido

$$PE\ CaCO_3 = \frac{100.09}{2} = 50.045 \text{ g equiv}^{-1}$$

$$PE\ SrCO_3 = \frac{147.64}{2} = 73.820 \text{ g equiv}^{-1}$$

$$\text{Equiv } CaCO_3 = \frac{X\ g}{50.045\ g\ equiv^{-1}} = 0.01354 \text{ equiv}$$

$$\text{Equiv } Sr\ CO_3 = \frac{Yg}{73.820\ g\ equiv^{-1}} = 0.01354 \text{ equiv}$$

Las ecuaciones a resolver son:
X + Y = 1.5
% $SrCO_3$ = 100 - % CaCO3
% $SrCO_3$ = 100 - 48.20
% $SrCO_3$ = 51.80
2. A partir de la reacción de neutralización:
moles $CaCO_3$ = moles $CaSO_4$

$$\text{moles } CaSO_4 = \frac{0.7231\ g}{100.09\ g\ mol^{-1}} = 0.0072 \text{ mol}$$

g $CaSO_4$ = mol X PM
g $CaSO_4$ = 0.0072 mol X 136.15 g mol^{-1}= 0.9836 g
moles $SrCO_3$ = moles $SrSO_4$

$$\text{moles } SrSO_4 = \frac{0.7769\ g}{147.64\ g\ mol^{-1}} = 0.0053 \text{ mol}$$

g $SrSO_4$ = mol X PM
g $SrSO_4$ = 0.0053 mol X 183.70 g mol^{-1}= 0.9667 g
3. Las pérdidas en peso, corresponden a los moles CO_2 formados.
De acuerdo con las reacciones de calcinación:
moles CO_2 = moles $CaCO_3$ + moles $SrCO_3$
g CO_2 = 0.0072 + 0.0053 = 0.0125 mol
g CO_2 = mol x PM
g CO_2 = 0.0125 mol X 44 g/ mol = 0.55 g
Perdidas en peso (calcinación) = 0.55 g
% perdidas peso = 0.55/ 1.5 x 100 = 36.67%
0.020 X + 0.01354 Y = 0.025
Se obtiene:
X = 0.7231 g de $CaCO_3$
Y = 0.7769 g de $SrCO_3$
Los porcentajes son:

$$\% \, CaCO_3 = \frac{0.7231 \text{ g}}{1.5\text{g}} \text{ X } 100 = 48.20 \%$$

Ejemplo 4.7

Una muestra de 1.200 g está constituida por una mezcla de hidróxido de sodio (NaOH) y carbonato de sodio (Na_2CO_3) que contiene impurezas no básicas. Esta se disuelve y a continuación se titula con ácido clorhídrico 0.50 N.

Si se emplea fenolftaleína como indicador, la solución cambia de color después de agregar 30.00 ml de ácido. Se agrega a continuación naranja de metilo, y son necesarios 5.00 mL mas

Pesos moleculares: NaOH = 40 g mol^{-1}

Na_2CO_3 = 106 g mol^{-1}

Si se agrega el acido lentamente, se neutraliza primero la base más fuerte, el NaOH; el cual es un electrolito fuerte.

$Na^+ + OH^- + H^+ + Cl^- \rightleftarrows H_2O + Na^+ + Cl^-$

Al finalizar esta reacción se convierte el carbonato en bicarbonato.

$2Na^+ + CO_3^= + H^+ + Cl^- \quad HCO_3^- + Na^+ + Cl^-$

En este momento la fenolftaleína vira de rojo a incoloro, (Figura 4.13), y se ha añadido un total de 30 mL de ácido.

El naranja de metilo, permite conocer cuando se neutraliza el bicarbonato:

$HCO_3^- + H+ \rightleftarrows H_2O + CO_2$

Como los equivalentes de bicarbonato neutralizados provienen del bicarbonato presente en la muestra, estas dos cantidades son iguales, y el volumen requerido de acido para neutralización total del carbonato es: 2 x 5 mL = 19 mL

Equivalentes de Na_2CO_3 = 10 mL x 0.5 meq mL^{-1} = 1 meq

En total se agregaron 35 mL del ácido, si se le resta el requerido para neutralizar el carbonato, se obtiene el consumido en la neutralización del NaOH:

V neutralizar NaOH= 35 mL – 10 mL = 25 mL

Equivalentes de NaOH = 25 mL x 0.5 meq mL^{-1} = 12.5 meq

Los pesos equivalentes del NaOH y del Na_2CO_3 son:

PE NaOH = 40 / 1 = 40 g $equiv^{-1}$

PE Na_2CO_3 = 106/ 2 = 53 g $equiv^{-1}$

g = eq x PE

$$g\ NaOH = 12.5\ meq\ x \frac{1\ eq}{1000\ meq}\ x \frac{40\ g}{eq} = 0.50\ g$$

$$g\ Na2CO3 = 1\ meq\ x \frac{1\ eq}{1000\ meq}\ x\ \frac{53\ g}{eq} = 0.053\ g$$

La composición de la muestra es:

$$\%NaOH = \frac{0.5g}{1.2\ g}\ x\ 100 = 41.67\ \%$$

$$\%Na2CO3 = \frac{0.053g}{1.2\ g}\ x\ 100 = 4.41\ \%$$

% impurezas = 100 – 41.67 – 4.41 = 53.92 %

Relación entre los volumenes de titulación y la composición de la muestra

En un análisis no siempre el analista conoce que compuestos se encuentran en la muestra. Por ejemplo, se puede no saber si la muestra contiene hidróxido, carbonato, bicarbonato o posibles combinaciones de estos compuestos.

En el caso del problema de mezclas de estos tres compuestos básicos, existen las siguientes posibilidades teóricas:

(a) NaOH
(b) Na_2CO_3
(c) $NaHCO_3$
(d) NaOH + Na_2CO_3
(e) Na_2CO_3 + $NaHCO_3$
(f) NaOH + $NaHCO_3$
(g) NaOH +Na_3CO_3 + $NaHCO_3$

En todos los casos pueden estar presentes impurezas inertes (no básicas).

Los componentes de las dos últimas mezclas no pueden coexistir en solución. El hidróxido de sodio (NaOH) y el bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$) reaccionan entre si, para formar carbonato de sodio.

$OH^- + HCO_3^-$ $CO_2^{2-} + H_2O$

En términos estrictos, estas dos últimas mezclas no pueden coexistir cuando se han tratado con agua. Incluso si la muestra está humedad, tiene lugar la reacción, formándose carbonato y quedando un posible exceso del hidróxido o bicarbonato, según sea el caso.

Por lo tanto, las mezclas que se pueden presentar en un análisis volumétrico son la (d) y la (e).

Si se supone que A representa el volumen de ácido necesario para valorar la solución fría hasta que la fenolftaleína vira de color, y que B representa el volumen adicional de ácido para continuar la titulación hasta que el naranja de metilo cambia de color, se pueden establecer las siguientes relaciones (figuras 4.14 y 4.15).

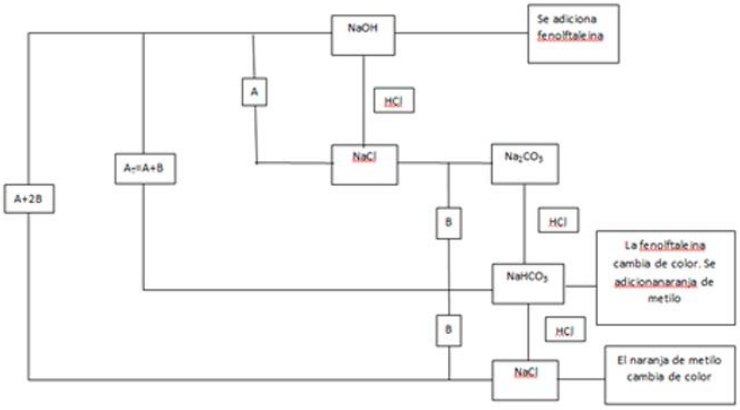


Figura 4.14. Valoración de una mezcla de hidróxido de sodio y carbonato de sodio.

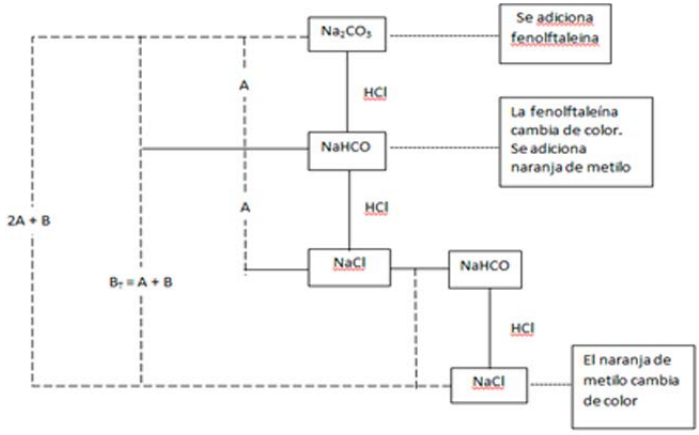


Figura 4.15. Valoración de una muestra de carbonato de sodio y bicarbonato de sodio.

Luego a partir de la relación entre A y B, se puede determinar cuáles son los iones presentes en la muestra y con ellos, los compuestos que forman la muestra.

Ejemplo 4.8

Una mezcla que contiene NaOH, $NaHCO_3$, Na_2CO_3, o mezclas compatibles de estas sustancias, junto con sustancias inertes. Cuando se valora con HCl 0.1 N, empleándose la fenolftaleína la solución cambia de color al agregar 25 ml del ácido. A continuación, se adiciona el anaranjado de metilo y se consumen 60 ml más del ácido, para que la solución vire a rojo.

Determinar la composición de la muestra, si su peso es 0.5 g.

Pesos moleculares:

Na_2CO_3 = 106 g mol^{-1}

NaOH = 40 g mol^{-1}

$NaHCO_3$ = 84 g mol^{-1}

En este ejemplo A = 25 mL y B= 60 mL, luego B > A y en la mezcla están presentes los iones CO_3= y el HCO_3, por lo tanto, la muestra está formada por carbonato de sodio, bicarbonato de sodio e impurezas.

Los 25 mL consumidos en la neutralización cuando se emplea fenolftaleína corresponden solo al carbonato, el cual pasa primero a bicarbonato:

$$CO_3^{=} + H^+ \longrightarrow HCO_3^-$$

Este bicarbonato formado es neutraliza luego, junto con el presente en la muestra.

$$HCO_3^- + H^+ \longrightarrow H_2O + CO_2$$

Por lo tanto, el volumen requerido de acido para neutralización total del carbonato es:

V neutralización total Na_2CO_3 = 2A = 2 X 25 mL = 50 mL

V neutralización HCO_3 muestra = 60 mL – 50 mL = 10 mL

Equivalentes de Na_2CO_3 = 50 mL x 0.1 meq mL^{-1} = 5 meq

$$g\ Na_2CO_3 = 5\ meq \times \frac{1\ eq}{1000\ meq} \times \frac{106\ g}{2\ equiv} = 0.2650\ g$$

Equivalentes de $NaHCO_3$ = 10 mL x 0.1 meq mL^{-1} = 1 meq

$$g\ NaHCO_3 = 1\ meq \times \frac{1\ eq}{1000\ meq} \times \frac{84\ g}{equiv} = 0.0840\ g$$

$$\% \ NaHCO_3 = \frac{0.0840}{0.5} \times 100 = 16.80 \ \%$$

$$\% \ \text{impurezas} = 100-53-16.80 = 30.20 \ \%$$

Titulaciones de precipitación

Los métodos de análisis volumétricos en los cuales se forma un precipitado poco soluble, son llamados titulaciones de precipitación.

Las titulaciones de precipitación deben llenar tres requisitos fundamentales:

1. La reacción debe ser rápida

2. La reacción debe ser cuantitativa y debe existir una relación estequiométrica bien conocida.

Las reacciones que cumplen este requisito son pocas, comparadas con el gran número de reacciones empleadas en el análisis gravimétrico. En el análisis gravimétrico el precipitado contaminado puede ser disuelto o reprecipitado para la obtención de un compuesto puro, por lo que no influyen la existencia de otras reacciones diferentes a la precipitación.

Esto no es permitido en un análisis volumétrico, donde la propiedad medida es el volumen requerido de titulante para que se complete la reacción de precipitación solamente, por lo que no se pueden presentar otras reacciones.

3. El punto final de la titulación se debe detectar de una manera sencilla y exacta. El descubrimiento de los indicadores de adsorción, los cuales funcionan como consecuencia de ser adsorbidos sobre la superficie de un sólido (precipitado), han hecho posible el desarrollo de las titulaciones de precipitación.

Las determinaciones de un cierto número de sustancias importantes, mediante este tipo de método principalmente los haluros, justifica el estudio de las titulaciones de precipitación.

Curvas de valoración para titulaciones de precipitación

Las curvas de valoración de una titulación de precipitación se construyen representando el menos logaritmo de la concentración de

uno de los iones que forman el precipitado (pCi) en función del volumen añadido del titulante. Es decir, se sustituye el pH de las curvas de valoración de una valoración de neutralización por el pCi.

Por ejemplo, en la valoración de 50 mL de una solución de cloruro de sodio 0.1 N con una solución de nitrato de plata 0.1 N, el precipitado formado es de cloruro de plata (AgCl).

En la construcción de la curva de valoración se puede representar el pAg o el pCl de la solución a titular como una función del volumen añadido de nitrato de plata (titulante).

La constante del producto de solubilidad del cloruro de plata es 1.78×10^{-10} a 25°C.

1. Al comienzo de la valoración, la concentración del ion cloruro es 0.1 M (molaridad y normalidad son iguales, ya que el peso molecular y el equivalente son idénticos). El pCl es:

$pCl = -Log\ [Cl^-]$

$pCl = -Log\ [10^-\ 1\ M]$

$pCl = 1$

como todavía no se ha añadido nada de nitrato de plata, la concentración del ion plata es cero, y pAg no se puede determinar.

2. Al agregarse 10 mL de nitrato de plata, el cloruro de plata comienza a precipitar, de acuerdo con la reacción:

$$Ag_{ac}^{+} + Cl_{ac}^{-} \longrightarrow AgCl_{(s)}$$

La concentración del ión cloruro disminuirá no solamente por la formación de precipitado, sino también por el incremento del volumen de la solución. Esta viene dada por la expresión:

$[Cl^-]$ = $[Cl^-]$ no titulado + $[Cl^-]$ solubilizado del AgCl (4-1)

$$[Cl^-] \text{ no titulado} = \frac{\text{moles } Cl^- \text{ iniciales} - \text{moles } Cl^- \text{ reaccionan}}{\text{Volumen total de solución}}$$

Por la estequiometria de la reacción:

Moles Cl^- reaccionan = moles Ag^+ agregados

Por lo tanto:

$$[Cl^-] \text{ no titulado} = \frac{\text{moles } Cl^- \text{ iniciales} - \text{moles } Ag^+ \text{ agregados-}}{\text{Volumen total de solución}}$$

Para calcular la concentración de Cl^- resultante de la disolución del cloruro de plata, se considera que todo el Ag^+ añadido reacciona y

precipita como cloruro de plata. Entonces, al establecer el equilibrio, entre los iones y el precipitado, por cada mol de cloruro disuelto, se forman un mol de Cl- y un mol de Ag^+, entonces:

$[Cl^-]$ solubilizado = $[Ag^+]$

A partir del Kps, la concentración del ion plata, está dada por la ecuación:

$[Ag^+] =$ (4-4)

Sustituyendo (4-3) y (4-4) en (4-1) , se obtiene:

$$[Cl-] = \frac{\text{moles } Cl^- \text{ iniciales} - \text{moles } Ag^+ \text{ añadidos}}{\text{Volumen total de solución}} + \frac{kps}{[Cl-]} \quad (4\text{-}5)$$

Sustituyendo, cada uno de los valores:

$$[Cl^-] = \frac{50x10^{-3}\,l\ x0.1mol/l - 10x10^{-3}lx0.1molL^{-1}}{60\ x\ 10^{-3}\,l} + \frac{1.78\ x10^{-10}}{[Cl^-]}$$

$$[Cl^-] = 0.0667\ M + \frac{1.78\ x10^{-10}}{[Cl^-]}$$

Esta ecuación puede resolverse por la formula cuadrática:

$[Cl^-]^2 - 0.0667\ [Cl^-] - 1.78\ x10^{-10} = 0$

Sin embargo, el término $1.78\ x10^{-10}$ / $[Cl^-]$, puede ser despreciado ya que como el valor de la concentración del ion Cl^- es pequeño, del orden 10^{-2}, este es muy pequeño (orden 10^{-8}):

$[Cl^-] = 0.0667\ M$

y pCl = -Log $[Cl^-]$

pCl = -Log [0.0667 M]

pCl = 1.18

3. Mediante un procedimiento análogo, se determina el pCl, cuando se añaden 20, 30 y 40 mL de nitrato de plata ($AgNO_3$)

Para 20 mL de $AgNO_3$, pCl = 1.37

Para 30 mL de $AgNO_3$, pCl = 1.60

Para 40 mL de $AgNO_3$, pCl = 1.95

4. El punto de equivalencia se alcanza cuando se añaden 50 mL de nitrato de plata. La ecuación se simplifica a:

$$[Cl^-] = \frac{kps}{[Cl^-]}$$

$[Cl^-]^2 = kps$

$[Cl^-] = (kps)^{½}$

$[Cl^-] = (1.78 \times 10^{-10})^{½}$

$[Cl^-] = 1.33 \times 10^{-5}$

$pCl = -Log\ (1.33 \times 10^{-5}) = 4.87$

5. Después del punto de equivalencia, existe un exceso de ion Ag^+ en la solución. La concentración del ion Ag^+ viene dada por la expresión:

$[Ag^+] = [Ag^+]$en exceso + $[Ag^+]$ solubilizado del AgCl (4-6)

$$[Ag^+] = \frac{\text{moles de } AgNO_3 \text{ añadidos en exceso}}{\text{Volumen total de solución}}$$

De acuerdo con la reacción de precipitación:

$[Ag^+]$ solubilizado del AgCl = $[Cl^-]$

A partir del Kps

$$[Cl^-] = \frac{kps}{[Ag^+]} \quad (4\text{-}8)$$

Sustituyendo (4-8) y (4-7) en (4-6)

$$[Ag^+] = \frac{\text{moles de } AgNO_3 \text{ añadidos en exceso}}{\text{Volumen total de solución}} + \frac{kps}{[Ag^+]} \qquad (4\text{-}9)$$

Con la ecuación (4-9) se puede calcular $[Ag^+]$, y con este valor y la ecuación (4-8) determinar $[Cl^-]$ y pCl.

Para soluciones muy diluidas, como es el caso de la mayoría de las soluciones empleadas en química analítica, el valor de Kps/Ag^+ es muy pequeño (nótese que corresponde a la concentración del Cl^-), y se puede despreciar, por lo tanto:

$$[Ag^+] = \frac{\text{moles de } AgNO_3 \text{ añadidos en exceso}}{\text{Volumen total de solución}}$$

Si se añaden 60 mL de $AgNO_3$ 0.1 M entonces:

Moles $AgNO_3$ añadidos en exceso = $(V_T - V_{EQUIV}) \times C_{AT}$

Donde:

V_T = Volumen total de titulante empleado en la titulación.

V_{EQUIV} = volumen requerido para alcanzar el punto de equivalencia.
C_{AT} = concentración del titulante.
En el ejemplo
moles $AgNO_3$ añadidos en exceso = ($60x10^{-3}$l - $50x10^{-3}$l) x 0.1 mol L^{-1}
moles $AgNO_3$ añadidos en exceso = 10 -3 mol

$$[Ag^+] = \frac{10\ -3\ \ mol}{110\ X\ 10^{-3}\ L} = 9.09 \times 10^{-3}\ M$$

$$[Cl^-] = \frac{1.78 \times 10^{-10}}{9.09 \times 10^{-3}} = 1.96 \times 10^{-8}$$

Lo cual es efectivamente muy pequeño, lo cual hace correcta la suposición de despreciar el termino Kps / [Ag^+].
pCl = -Log [Cl^-]
pCl = -Log [1.96 x 10^{-8} M]
pCl= 7.71

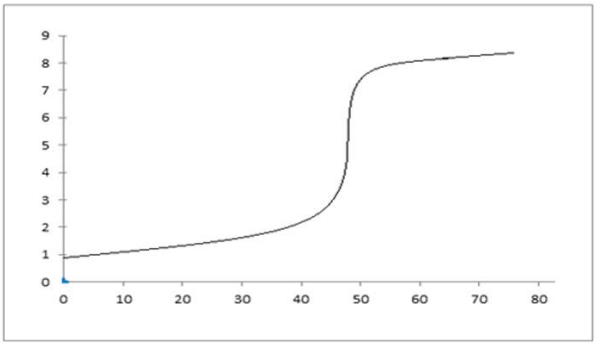


Figura 4.16. Curva de valoración de 50 mL de NaCl con AgNO3 0.1 N.

En la figura 4.16 se muestra la curva de valoración de 50 mL de NaCl 0.1 N con nitrato de plata 0.1 N.

Se puede notar que al igual que en las curvas de valoración acido base, hay una gran deflexión en el punto de equivalencia.

Factores que afectan la curva de valoración por precipitación

Los factores que afectan la curva de valoración de una valoración de precipitación son:

- Concentración de los reactivos.
- El producto de solubilidad del precipitado formado.

Efecto de la concentración de los reactivos

En la figura 4.17 se muestran las curvas de valoración de ion cloruro con ion plata, para diferentes concentraciones del titulante, el $AgNO_3$. Todas las curvas tienen la misma forma, y se observa el cambio brusco en el pAg en las proximidades del punto de equivalencia.

La diferencia entre ellas, es el efecto producido por el aumento de la concentración del titulante (la concentración del ion plata empleado en la valoración). El cambio brusco es más pronunciado al aumentar la concentración del titulante, lo cual es de gran importancia, ya que permite determinar con exactitud el punto final de la valoración.

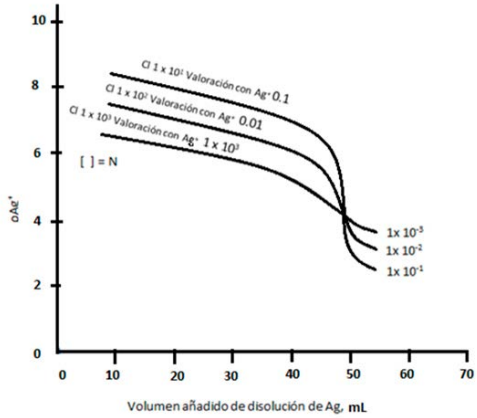


Figura 4.17. Curvas de valoración de ion cloruro con ion plata. Efecto de la concentración del reactivo.

Efecto del producto de solubilidad del precipitado formado

En la figura 4.18 se muestra las curvas de valoración de 100 mL de soluciones de cloruro, bromuro y yoduro empleando como titulante el nitrato de plata. Los precipitados formados son haluros de plata: cloruro de plata, bromuro de plata y yoduro de plata respectivamente.

El valor del producto de solubilidad de cada haluro es:

Kps AgCl = $1x10^{-10}$

Kps AgBr = $4x10^{-13}$
Kps AgI = $1x10^{-16}$

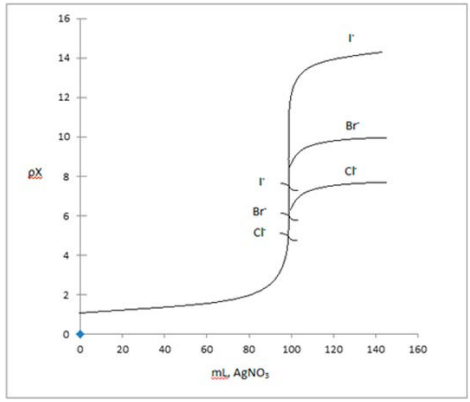


Figura 4.18. Curvas de valoración de 100 mL de soluciones de cloruro, bromuro y yoduro 0.1 N con $AgNO_3$ 0.1 N.

La concentración de cada anión al comienzo de la valoración es la misma. En el punto de equivalencia, la concentración del anión, [X-], es menor para el anión que forma el precipitado menos soluble (el de menos Kps) que en este caso es el ion yoduro, I-. Por lo tanto, el pX, es el mayor para la solución saturada en yoduro de plata.

Si se añade un exceso del titulante, la concentración del anión, [X-], es menor cuando el Kps es menor, con lo que se produce un cambio mayor en px. Al existir una mayor deflexión en los valores de pX, es más fácil de determinar el punto final de una valoración (Figura 4.18).

Determinación del punto final en una valoración de precipitación

Los indicadores empleados en este tipo de valoraciones, tiene propiedades diferentes al de los empleados en una titulación acido base. Las propiedades de estos indicadores no dependen necesariamente de la concentración de algún ion en la solución, es decir del pCl o pAg.

Los indicadores empleados en una valoración de precipitación son de de dos tipos:

1. Los que forman un compuesto pigmentado con el titulante cuando este se encuentra en exceso.

2. Los que se adsorben repentinamente en la superficie del precipitado, cuando es alcanzado el punto de equivalencia, llamados indicadores de adsorción.

Indicadores que reaccionan con el titulante

Existen varios métodos que emplean indicadores de este tipo.

Los más conocidos son:

- El método de Mohr.
- El método de Volhard.

Método de mohr

El método de Mohr, empleado para la determinación de cloruros, consiste en valorar los cloruros con una solución estándar de nitrato de plata, empleando como indicador una sal soluble del ion cromato (CrO_4^{2-}).

Al comienzo de la valoración, la solución adquiere un color amarillo, propio de la solución con CrO_4^{2-} . Cuando ha finalizado la reacción de precipitación, un exceso de Ag + reacciona con el CrO_4^{2-}, con lo que se forma y precipita el cromato de plata (Ag_2CrO_4), de color rojo:

$$CrO_4^{2-} + 2\,Ag^+ \rightleftarrows Ag_2CrO_4$$

Amarillo Rojo

Un factor muy importante en este tipo de valoración, es la concentración de CrO_4^{2-} empleada en la valoración. El Ag_2CrO_4 debe comenzar a precipitar cuando se alcanza el punto de equivalencia (la concentración de Ag^+ es 10^{-5} M).

El producto de solubilidad del Ag_2CrO_4 es 1×10^{-12}. Con el valor de la concentración de Ag^+ en el punto de equivalencia se puede calcular la concentración de iones cromato requerida para que se inicie la precipitación del cromato de plata:

$$Kps = [Ag^+]^2\,[CrO_4^{2-}]$$

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{kps}{[Ag^+]^2}$$

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{1 \times 10^{-12}}{[1 \times 10^{-5}]^2}$$

$[CrO_4^{2-}] = 1 \times 10^{-2}$ M Si $[CrO_4^{2-}]$ es mayor que 10^{-2} M, comenzara la precipitación cuando la [Ag+] sea mayor de 10^{-5} M (antes del punto de equivalencia), si es menos de $1x\ 10^{-12}$ M, entonces $[Ag^+]$ es menor de 10^{-5} M (más alta que la del punto de equivalencia).

En la práctica, el punto final se alcanza un poco después del punto de equivalencia. Se necesita de un exceso de Ag + para que precipite una cantidad suficiente de Ag_2CrO_4, y se pueda observar el precipitado rojo.

El error se corrige haciendo luego una titulación por retroceso.

La titulación de Mohr debe efectuarse a un pH cercano a 8. SI las soluciones son demasiado ácidas, el pH < 6, parte del indicador reaccionará con los iones hidrógeno de la solución:

$H_{(ac)}^{+} + CrO_{(ac)}^{2-} \leftrightarrow HCrO_{4(ac)}^{-}$

$2HCrO_{4(ac)}^{-} \leftrightarrow Cr_2O_{7(ac)}^{-} + H_2O$

Por lo que se requerirá de una mayor $[Ag^+]$ para formar el precipitado de Ag_2CrO_4.

Si las soluciones son muy básicas. pH > 10, se precipite el hidróxido de plata, (AgOH) o el óxido de plata (Ag_2O).

$Ag_{(ac)}^{+} + OH_{(ac)}^{-} \leftrightarrow AgOH_{(s)}$

$2AgOH_{(s)} \leftrightarrow Ag_2O_{(s)} + H_2O$

Para mantener el pH cerca de ocho, se añade carbonato de calcio sólido, a la solución a titular, Este tipo de titulación se emplea para analizar cloruros en de soluciones neutras, como el agua potable.

Método de volhahd

Este es un método indirecto de análisis volumétrico, empleado para el análisis de aniones que precipitan con el Ag^+ en solución ácida: Cl^-, Br^-, I^- y SCN^-.

El método consiste en añadir un exceso de titulante ($AgNO_3$), para que precipite todo el anión. El exceso empleado se determina por titulación por retroceso con una solución estándar de tiocianato de potasio (KSCN):

$X_{(ac)}^{-} + Ag_{(ac)}^{+} \leftrightarrow AgX_{(s)}\downarrow + \text{Exceso } Ag_{(ac)}^{+}$

$\text{Exceso } Ag_{(ac)}^{+} + SCN_{(ac)}^{-} \leftrightarrow AgSCN_{(s)}\downarrow$

El punto final se detecta añadiendo Fe(III), como alumbre férrico, el cual forma un complejo, con el exceso de titulante:

$Fe_{(ac)}^{3+} + SCN_{(ac)}^{-} \leftrightarrow FeSCN)^{2+}_{(ac)}$, Color rojo)

Cuando el precipitado AgX, es menos soluble que el complejo AgSCN, no es necesario retirarlo antes de efectuar la titulación por retroceso. Esto sucede con los iones I^-, Br^- y SCN^-.

Si el precipitado AgX, es más soluble que el AgSCN, reacciona con el SCN. Por ejemplo, en el caso del AgCl:

$AgCl_{(S)} + SCN_{(ac)}^{-} \leftrightarrow AgSCN_{(s)} + Cl_{(ac)}^{-}$

Esta reacción hace que se presente un punto final más alto y difuso. Por ello, se debe retirar el precipitado mediante una filtración, antes de comenzar la titulación por retroceso.

Se acostumbra agregar a la solución una pequeña cantidad de nitrobenceno y agitar, antes de comenzar la titulación por retroceso.
El nitrobenceno recubre la superficie del precipitado, evitando que reaccione con el tiocianato.

Ejemplo 4.9

Una muestra que contiene cloruro de sodio (NaCl) pesa 1.000 g. Si se añade 75 mL de $AgNO_3$ 0.2 M y se filtra el precipitado de AgCl, la solución filtrada requiere para precipitar la plata en exceso de 25 mL de KCNS 0.25 M.

¿Cuál es el porcentaje de NaCl en la muestra?

La alícuota de 75 mL de sol de $AgNO_3$ contiene:

$(75x10^{-3}L)x(0.2mol.L^{-1}) = 0.015$ moles

De $AgNO_3$= moles de $Ag_{(ac)}^{+}$

Después de retirar el precipitado quedan:

$(25x10^{-3}L) \times (0.25mol.L^{-1}) = 0.0063$ moles

De plata, ya que son los mismos moles de KCNS (la reacción es 1:1).

La resta de ambas cantidades indica cuanta plata reaccionó con los cloruros del NaCl

0.015-0.0063=0.0087 moles Ag=moles Cl=moles NaCl

$$\frac{0.0087 \text{ moles NaCl})(58.4468g)x100}{(1 \text{ mol NaCl})(1 \text{ g muestra})} = 50.85\%$$

Indicadores de adsorción

El punto final de una valoración de precipitación en la que se emplea un indicador de adsorción, se detecta cuando se produce la reacción de adsorción entre el indicador y el precipitado formado en la valoración.

El indicador, que es un tinte, se encuentra en la solución en forma ionizada, generalmente de tipo aniónico, In^-. El color del indicador en la forma aniónica (sin adsorber) y el color del indicador en la forma adsorbida, son diferentes. Esta diferencia es la que señala el punto final de la titulación.

Por ejemplo, uno de los indicadores de adsorción más empleado es la fluórescina. El fluorescinato de sodio en una solución acuosa produce iones In^- y $Na^{+.}$ Los In^- antes de ser adsorbidos le imparten a la solución un color fluorecente entre amarillo y verde, y al adsorberse el indicador el color de la solución cambia a un color rosado.

El pH de la solución es una de las variables más importantes en este tipo de titulación. La concentración del ion hidrógeno en la solución es la que controla el grado de adsorción del indicador en el precipitado. El grado de adsorción no debe ser muy alto, ya que entonces el indicador desplazaría el anión del precipitado, alterando las condiciones de equilibrio en la reacción de precipitación y provocando un error en la detección del punto final de la valoración.

Tabla 4.2. Indicadores de adsorción

Indicador	**Titulación**	**Solución**
Fluoresceína	Cl^- con Ag^+	pH 7-8
Diclorofluoresceína	Cl^- con Ag^+	pH 4
verde de bromocresol	SCN^- con Ag^+	pH 4-5
Eosina	Br^-, I^-, SCN^- con Ag^+	pH 2
violeta de metilo	Ag^+ con Cl-	solución acida
rodamina 6G	Ag^+ con Br^-	HNO3 0,3 M
Torina	SO_4^{2-} con Ba^{2+}	pH 1.5 - 3.5
Azul de bromofenol	Hg^{2+} con Cl^-	solución 0.1 M
Otocromo T	Pb^{2+} con $CrO4^{2-}$	solución neutra

En la tabla 4.2 se da una lista de los indicadores más empleados. Se indica el valor requerido de pH para la solución. Por ejemplo, la diclorofluorescína se emplea a pH 7. A pH más bajos se obtienen resultados con elevados errores de titulación. La titulación de cloruros con este indicador se denomina método de Fajan.

Una de les principales fuentes de error en titulaciones con titulantes de plata, es la fotodescomposición del AgX. Esta es catalizada por el indicador de adsorción.

Titulaciones de óxido reducción o redox

LENYS FERNÁNDEZ Y AUGUSTO RODRÍGUEZ

En muchas titulaciones se presentan reacciones de transferencia de electrones entre las especies reaccionantes : reacciones de oxidación y reducción, comúnmente denominadas reacciones redox. En este tipo de reacciones se basan una gran cantidad de métodos de análisis volumétrico. De allí la importancia del estudio de los conceptos fundamentales que las relacionan con el análisis volumétrico.

Reacciones de óxido-reducción

Una reacción de oxidación implica la pérdida de electrones por una sustancia, y una reacción de reducción es aquella en la que una sustancia gana electrones. En cualquier proceso de óxido reducción el número de electrones perdidos por una sustancia es igual al número de electrones ganado por la otra. En esto se basa el balance de las ecuaciones de óxido reducción.

OXIDACIÓN: $A^{n+} \leftrightarrow A^{(n+1)+} + e-$

REDUCCIÓN: $B^{(n+1)+} + e^{-} \leftrightarrow B^{n+}$

ÓXIDO-REDUCCIÓN: $A^{n+} + B^{(n+1)+} \leftrightarrow A^{(n+1)+} + B^{n+}$

Balanceo de las reacciones de óxido reducción

Para efectuar los cálculos en una titulación redox, se debe conocer la reacción balanceada que representa el proceso. El método más empleado para balancear una reacción redox es el método de las semi-reacciones.

En este método la reacción se descompone en dos semi- reacciones: la de oxidación y la de reducción. La suma de ambas es la reacción total.

Ejemplo, en la reacción:

$Fe_{(ac)}{}^{2+}+Ce_{(ac)}{}^{+4}\leftrightarrow Fe_{(ac)}{}^{3+}+Ce_{(ac)}{}^{+3}$

La reacción de oxidación es:

$Fe_{(ac)}2+\leftrightarrow Fe_{(ac)}3++e-$

La semi-reacción de reducción es:

$Ce_{(ac)}{}^{+4}+e^{-}\leftrightarrow Ce_{(ac)}{}^{+3}$

El agente oxidante se reduce (gana electrones) y el agente reductor se oxida (pierde electrones):

Agente oxidante+ne↔Agente reductor

En el ejemplo, el $Fe_2{}^{+}$ es el agente reductor y el $Ce_4{}^{+}$ es el agente oxidante.

Para balancear la reacción de óxido reducción, primero se balancea cada semi-reacción. Como no debe haber ganancia o pérdida de electrones en la reacción total, el segundo paso es el de multiplicar una o ambas semi-reacciones por un factor apropiado, de una manera tal que al sumarlas se anulen los electrones. Por último se efectúa la suma de las dos semi- reacciones.

El balanceo de la semi-reacciones se efectúa de la siguiente manera:

1.- Balancear el número de átomos de la sustancia que se oxida o reduce. Incluir los otros átomos que puedan participar en la reacción, aunque no se oxiden o reduzcan, con excepción del hidrógeno y el oxígeno. Se escribe la semi- reacción en el mismo sentido en que se produce la reacción.

2.- Balancear los átomos de oxigeno de la semi-reacción: se añade el número requerido de moléculas de H_2O en el lado apropiado de la semi-reacción.

3.- Balancear los átomos de hidrógeno de la semi-reacción: se añade el número requerido de protones (H^+) en el lado apropiado de la semi-reacción.

Si la solución es alcalina, se añadirá el número necesario de iones (OH^-) a cada lado de la semi-reacción para neutralizar los protones añadidos previamente.

Cada H^+ reaccionará con un OH^-, formando una molécula de agua, H2O, que se sumará o anulará con las otras moléculas de agua presentes en la semi-reacción.

4.- Balancear las cargas: número de electrones perdidos en la oxidación = número de electrones ganados en la reducción.

Una vez balanceadas las semi-reacciones y el número de cargas, las semi-reacciones se suman. A continuación se anulan las sustancias presentes en lados opuestos de la reacción, obteniéndose la reacción balanceada.

Ejemplo 5.1.

Balancear la siguiente ecuación, en medio ácido:

$Fe_{(ac)}^{2+}+Cr_2O_{7(ac)}^{2-}\leftrightarrow Fe(ac)^{3+}+Cr(ac)^{3+}$

1. Balancear las semi reacciones:

1.1 Semi-reacción de oxidación:

$Fe_{(ac)}^{2+} \leftrightarrow Fe_{(ac)}^{3+}$

a) Balance de átomos:

$Fe_{(ac)}^{2+} \leftrightarrow Fe_{(ac)}^{3+}$

b) Balance de cargas, mediante el empleo de electrones (e^-)

$Fe_{(ac)}^{2+} \leftrightarrow Fe_{(ac)}^{3+} + e^-$

Se agrega un electrón, para que a ambos lados de la semi-reacción existan dos careras positivas.

1.2 Semi- reacción de reducción:

$Cr_2\ O_{7(ac)}^{2-} \leftrightarrow Cr_{(ac)}^{3+}$

a) Balance de átonos.

Hay dos átonos de cromo en el lado izquierdo y uno en el lado derecho, por lo tanto hay que multiplicar por 2 el lado derecho.

$Cr_2\ O_{7(ac)}^{2-} \leftrightarrow 2Cr_{(ac)}^{3+}$

b) Se balancean los oxígenos con moléculas de H_20. Como hay 7 oxígenos en el lado izquierdo, se deben añadir 7 de H_20 a la derecha.

$Cr_2\ O_{7(ac)}^{2-} \leftrightarrow 2Cr_{(ac)}^{3+} +7H_2\ O$

c) Balanceo de los hidrógenos con H^+. Hay 14 hidrógenos a la derecha, por lo que deben añadir 14 H^+ a la izquierda.

$Cr_2\ O_{7(ac)}^{2-} + 14H_{(ac)}^{+} \leftrightarrow 2Cr_{(ac)}^{3+} +7H_2\ O$

d) Balanceo de las cargas con electrones.

Lado izquierdo = 12 cargas positivas

Lado derecho = 6 cargas positivas

Por lo tanto hay que añadir 6 e^- a la derecha.

$Cr_2\ O_{7(ac)}^{2-} + 14H_{(ac)}^{+} + 6e^- \leftrightarrow 2Cr_{(ac)}^{3+} +7H_2\ O$

2. Balanceo de electrones.

El número perdido de electrones en la semi-reacción de oxidación debe ser igual al número de electrones ganados en la reducción. En la semi-reacción de oxidación se ha perdido un electrón, en la de reducción se han ganado 6 e^-. Luego para el balance se debe multiplicar la semi-reacción de oxidación por 6.

$6Fe_{(ac)}^{2+} \leftrightarrow 6Fe_{(ac)}^{3+} + 6e^-$

$Cr_2O_{7(ac)}^{2-} + 14H_{(ac)}^{+} + 6e^- \leftrightarrow 2Cr_{(ac)}^{3+} + 7H_2O$

La suma de las dos semi-reacciones, permite obtener la reacción total balanceada:

$6Fe_{(ac)}^{2+} \leftrightarrow 6Fe_{(ac)}^{3+} + 6e^-$

$Cr_2O_{7(ac)}^{2-} + 14H_{(ac)}^{+} + 6e^- \leftrightarrow 2Cr_{(ac)}^{3+} + 7H_2O$

$6Fe_{(ac)}^{2+} + Cr_2O_{7(ac)}^{2-} + 14H_{(ac)}^{+} \leftrightarrow 6Fe_{(ac)}^{3+} + 2Cr_{(ac)}^{3+} + 7H_2O$

Puede comprobarse que la ecuación esta balanceada:

Átomos	**Izquierda**	**Derecha**
Fe	6	6
Cr	2	2
O	7	7
H	14	14
Cargas (+)	24	24

Ejempl0 5.2.

Balancear la ecuación anterior, pero en medio alcalino:

$Fe_{(ac)}^{2+} + Cr_2O_{7(ac)}^{2-} \leftrightarrow Fe_{(ac)}^{3+} + Cr_{(ac)}^{3+}$

El balanceo de las dos semi-reacciones es análogo, al igual que el balance de los átonos de oxígeno.

c. Balanceo de los hidrógenos. En este caso, como el medio es alcalino se agregan iones OH^-. Son necesarios 14 OH^- para balancear los H+.

$Cr_2O_{7(ac)}^{2-} + 14H_{(ac)}^{+} + 14OH_{(ac)}^{-} \leftrightarrow 2Cr_{(ac)}^{3+} + 7H_2O + 14OH_{(ac)}^{-}$

Como

$14H_{(ac)}^{+} + 14OH_{(ac)}^{-} \rightarrow 14H_2O$

La ecuación se reduce a:

$Cr_2O_{7(ac)}^{2-} + 14H_2O \leftrightarrow 2Cr_{(ac)}^{3+} + 7H_2O + 14OH_{(ac)}^{-}$

d. Balanceo de las cargas con electrones.

Lado izquierdo = 2 cargas negativas

Lado derecho = 8 cargas negativas

Por lo tanto, ay que agregar 6 al lado izquierdo.

$Cr2\ O_{7(ac)}^{2-} + 14H_2O + 6e^- \leftrightarrow 2Cr_{(ac)}^{3+} + 7H_2\ O + 14OH_{(ac)}^-$

2. Balance de electrones:

Las semi-reacciones son:

$6Fe_{(ac)}^{2+} \leftrightarrow 6Fe_{(ac)}^{3+} + 6e^-$

$Cr_2O_{7(ac)}^{2-} + 14H_2O + 6e^- \leftrightarrow 2Cr_{(ac)}^{3+} + 7H_2O + 14OH_{(ac)}^-$

La suma de las dos semi-reacciones, permite obtener la reacción total balanceada.

$6Fe_{(ac)}^{2+} + Cr_2O_{7(ac)}^{2-} + 14H_2\ O \leftrightarrow 6Fe_{(ac)}^{3+} + 2Cr_{(ac)}^{3+} + 7H_2O + 14OH_{(ac)}^-$

Los moles de H_2O a ambos lados de la ecuación, se anulan y la ecuación final es:

$6Fe_{(ac)}^{2+} + Cr_2O_{7(ac)}^{2-} + 7H_2O \leftrightarrow 6Fe_{(ac)}^{3+} + 2Cr_{(ac)}^{3+} + 14OH_{(ac)}^-$

Comprobación del balanceo de la ecuación.

Átomos	**Izquierda**	**Derecha**
Fe	6	6
Cr	2	2
O	14	14
H	14	14
Cargas (+)	10	10

Calculo de los pesos equivalentes en una reacción de óxido reducción

Al igual que en las reacciones de neutralización, la concentración en la solución de un agente oxidante o reductor se expresa en unidades normales, y se toma como unidad fundamental el átomo gramo de hidrógeno.

En este caso, el átomo gramo de hidrógeno, se considera desde el punto de vista de una reacción de óxido-reducción:

$HO \leftrightarrow H^+ + e^-$

Es decir:

- el ión hidrógeno es un agente oxidante capaz de reducirse a hidrógeno gas:

$Zn_{(s)}^{o} + 2H_{(ac)}^{+} \leftrightarrow Zn_{(ac)}^{2+} + H_{2(g)}$

- o el hidrógeno libre, H°, es un agente reductor, susceptible de oxidarse a ión hidrógeno:

$2Fe_{(ac)}^{3+} + H_{2(g)} \leftrightarrow 2Fe_{(ac)}^{2+} + 2H_{(ac)}^{+}$

La conversión de un átomo de hidrógeno en ión, o viceversa, comprende un cambio de uno (01), en el número de oxidación y la transferencia de un electrón.

Para determinar el peso equivalente de un oxidante o reductor, se debe tomar por tanto, una fracción de su peso molecular, tal que, en el proceso de oxidación o reducción se transfiera un electrón.

Esto se consigue mediante una de las dos formas siguientes:

1.- Dividiendo el peso molecular de la sustancia por el cambio total en el número de oxidación que se produce en el proceso de oxidación reducción.

2.- Dividiendo el peso molecular de la sustancia por el número de electrones que se transfiere en el proceso.

Al igual que en las reacciones de neutralización, una solución 1 N de un oxidante o reductor contiene un peso equivalente de la sustancia por litro de solución, o un miliequivalente gramo por mililitro de solución.

Ejemplo 5.3

Determinar la normalidad de una solución, en la cual se disuelven 10 g de las siguientes sustancias en 250 mL de agua.

Sustancia	**Pm**	**Reacción**
$FeSO_4 . 7 H_2O$	278.03	$Fe^{2+}_{(ac)}$ $Fe^{3+}_{(ac)} + e^-$
H_2S	34.08	$H_2S_{(g)}$ $S_{(s)}$
H_2S	34.08	$H_2S_{(g)}$ $SO_{4(g)}$
$KMnO_4$	158.04	$Mn0_{4(ac)} + 8H^{+(ac)} + 5\bar{e}$ $Mn^{2+}_{(ac)} + 4H_2O(l)$

a. $FeSO_4 . 7 H_2O$

En la reacción

$Fe_{(ac)}^{2+} \leftrightarrow Fe_{(ac)}^{3+} + e^-$

Interviene un solo electrón, por lo que:

$N = \frac{meq}{mL} =$ $=0.1439$ N

b. H_2S.

$H_2 S_{(g)} \rightarrow S_{(s)}$

Pare el cálculo del número de oxidación:

1. Siempre el número de oxidación del H es + 1.

2. El número de oxidación del O es -2. Excepto en los peróxidos ($A_2 0_2$ donde es -1. Por ejemplo: H_2O_2 y Na_2O_2)

El cambio en el número de oxidación del azufre es de: 2.

-2 → 0

Por lo tanto:

$$PE=\frac{PM}{2}=\frac{34.08}{2}=17.04 \text{ g equiv}^{-1}$$

$$\text{equiv}= \quad =\frac{10 \text{ g}}{17.04 \text{ g equiv}^{-1}}=0.5869 \text{ equiv}$$

$$N=\frac{\text{meq}}{\text{mL}}=\frac{586.9 \text{ meq}}{250 \text{ mL}}=2.347 \text{ N}$$

c. H_2S.

$H_2S_{(g)} \rightarrow SO_{4(s)}$

El cambio en el número de oxidación es de 10.

-2→+ 8

Por lo tanto:

$$PE=\frac{PM}{10}=\frac{34.08}{10}=3.408 \text{ g equiv}^{-1}$$

$$\text{equiv}=\frac{g}{PE}=\frac{10 \text{ g}}{3.408 \text{ g equiv}^{-1}}$$

equiv=2.943 equiv=2934.3 meq

$$N=\frac{\text{meq}}{\text{mL}}=\frac{2934.3 \text{ meq}}{250 \text{ mL}}=11.73 \text{ N}$$

d. $KMnO_4^-$.

La reacción es:

$MnO^-_{4(ac)} + 8H^+_{(ac)} + 5\bar{e} \quad Mn^{2+}_{(ac)} + 4H_2O_{(l)}$

Intervienen en la reacción $5e^-$, por lo que:

$$PE=\frac{PM}{5}=\frac{158.04}{5}=31.60 \text{ g equiv}^{-1}$$

$$\text{equiv}=\frac{g}{PE}=\frac{10\ g}{31.60\ g\ equiv^{-1}}=0.3164$$

$$N=\frac{meq}{mL}=\frac{316.4\ meq}{250\ mL}=1.2655\ N$$

Cálculos en los procesos redox

Como se trabaja con equivalentes, un equivalente de un agente oxidante reaccionará con un equivalente de agente reductor.

Si se conoce el número de equivalentes empleados de titulante se conocerá también el número de equivalentes presentes en la muestra de la sustancia analizada, es decir:

Equivalentes de titulante = Volumen x Normalidad

Equivalentes de la sust. Analizada en la muestra = equivalentes de titulante

g de la sustancia analizada en la muestra = equivalentes x PE

$$\%\ \text{Sustancia en la muestra}=\frac{\text{g sust.analizada en la muestra}}{\text{g muestra x100}}$$

$$\%\ \text{Sustancia en la muestra}=\frac{\text{equivalentes x PE}}{\text{g muestra x100}}$$

Ejemplo 5.4.

Al fundir 0.2000 g de un mineral de cromo con peróxido de sodio (Na_20_2) se oxida el cromo presente en el mineral a dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$).

Si se añaden 50 mL de una solución de sulfato de hierro ($FeSO_4$) el dicromato se reduce en solución acida a iones crómicos (Cr^{3+}).

$$Cr^2\ O_{7(ac)}{}^{2-}+6Fe_{(ac)}{}^{2+}+14_{(ac}{}^{)+} \rightarrow 2Cr_{(ac)}{}^{3+}+6Fe_{(ac)}{}^{3+}+\ H_2O_{(l)}$$

El exceso de iones ferrosos (Fe^{+2}) se valoran con 7.60 mL de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) 0.100 N.

Cada 50 mL de la solución de $FeSO_4$ se valoran con 47.10 mL de la solución de $K_2Cr_2O_7$ 0.100 N. calcular:

¿Porcentaje de Cr y Cr_2O_3 en la muestra?

¿Qué peso de muestra de mineral debe tomarse para que el número

de mililitros de $K_2Cr_2O_7$ 0.100 N equivalentes a la solución ferrosa añadida (no hay exceso de Fe^{2+}), sea igual al porcentaje de Cr_2O_3.?

Datos: Peso Molecular Cr_2O_3 = 152.02 g mol^{-1}

Peso Atómico Cr = 52.01 g at^{-1}.

1. Cálculo de los porcentajes de Cr y Cr_2O_3 en la muestra.

Como 50 mL de la solución de $FeSO_4$ se valoran con 47.10 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0.1N, la normalidad de la solución de $FeSO_4$, se calcula a partir de la relación entre los equivalentes:

Equivalentes $FeSO_4$ = equivalentes K2Cr2O7

50 mL x N $FeSO_4$ = 47.10 mL x 0.1 meq mL^{-1} , N $FeSO_4$ = 0.0942 N

La cantidad do volumen empleado do $FeSO_4$ menos el exceso, dará el volumen empleado en neutralizar los equivalentes de Cr y Cr_2O_3 presentes en la muestra.

Equivalentes Cr o Cr_2O_3 = (50mL – 7.60 mL) x 0.0942 meq mL^{-1} ,

mequiv Cr = equiv Cr_2O_3 = 3.9941 mequiv

De acuerdo con la reacción:

PE Cr =

El cambio en el número de oxidación es de 3.

+6 → + 3

$$PE=\frac{52.01}{3}=17.33 \text{ g equiv}^{-1}$$

g = equiv. x PE

g Cr = 3.994 x 10^{-3} equiv x 17.33 g $equiv^{-1}$ = 0.0692 g

$$\% \text{ Cr}=\frac{0.0692 \text{ g}}{0.2000 \text{ g}} \text{ x } 100=43.62 \%$$

El peso equivalente del Cr_2O_3 es:

PE=

El cambio en el número de oxidación es de 3.

Se divide entre 6 porque hay dos átomos de Cr en el compuesto, luego el cambio total en el número de oxidación es 3 x 2 = 6

$$PE = \frac{152.02}{6} = 25.33 \text{ g equiv}^{-1}$$

$$g\ Cr_2O_3 = 3.9941 \times 10^{-3} \text{ equiv} \times 25.33 \text{ g equiv}^{-1} = 0.1012 \text{ g}$$

$$\%\ Cr_2O_3 = \frac{0.1012 \text{ g}}{0.2 \text{ g}} \times 100 = 50.60\ \%$$

2.- Peso de la muestra.

Sea V = mL requerdos de $K_2Cr_2O_7$ para valorar el Cr_2O_3 = V %

M = g de la muestra.

$$\text{mequivalente } Cr_2O_3 = V(mL) \times \frac{0.1 \text{ meq}}{mL} = 0.1 \text{ V mequiv}$$

$$g\ Cr_2O_3 = 0.1 \text{ V Meq} \times \frac{1 \text{ equiv}}{1000 \text{ mequiv}} \times 25.33 = \frac{g}{equiv}$$

$$g\ Cr_2O_3 = 0.0025 \text{ V g}$$

$$\%\ Cr_2O_3 = \frac{0.0025 \text{ V}}{M} \times 100 = V\ \%$$

M=0.0025 x 100 g=0.2533 g

Ejemplo 5.5.

Un mineral está constituido por Na_2HAsO_3, As_2O_5 e impurezas. Se disuelven 0.250 g del mineral y se titula con una solución de I2 0.10 N. La solución se mantiene neutra agregándole $NaHCO_3$.

$$AsO_{3(ac)}^{3-} + I_{2(ac)} + 2HCO_{3(ac)}^{-} \rightarrow AsO_{4(ac)}^{3-} + 2I_{(ac)}^{-} + 2CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \quad (1)$$

Se consumen 15 mL de la solución de I2 en la primera reacción.

En esta reacción el As (III) es oxidado por el I2 en solución neutra.

En la segunda reacción el As(V) es reducido por el yoduro (I-) formando en la primera reacción. El medio es ácido y produce yodo libre.

$$AsO_{4(ac)}^{3-} + 2I_{(ac)}^{-} + 8H_{(ac)}^{+} \rightarrow As_{(ac)}^{3+} + I_{2(ac)} + 4H_2O_{(l)} \quad (2)$$

Si en el ejemplo, se agrega un exceso de HCl y KI, y el yodo producido se valora con 20.70 mL de $Na_2S_2O_3$ 0.13 N. ¿Calcular la composición del mineral?.

Datos: Pesos Moleculares Na_2HAsO = 169.90 g mol^{-1}

As_2O_5 = 229.82 g/mo^{l-1}

meq As (III) = meq Na_2HAsO_3 = 15 mL x 0.1 meq mL.1 = 1.5 meq
meq AsO_4^{3-} totales = 20.70 mL x 0.13 meq mL.1 = 2.6910 meq
meq AsO_4^{3-} totales = meq AsO_4^{3-} formados + meq As_2O_5
Peso meq AsO_4^{3-} formados = meq As (III)
meq $AsO_4$3- formados = 1.5 meq
Por lo tanto
meq As_2O_5 = 2.6910 meq - 1.5 meq
meq As_2O_5 = 1.1910 meq

$$PE\ Na_2HAsO_3 = \quad = \frac{169.90}{2} = 84.95 \text{ g equiv}^{-1}$$

$$PE\ As_2O_5 = \frac{PM}{4} = \frac{229.82}{4} = 57.45 \text{ g equiv}^{-1}$$

El cambio en el número de oxidación es de 2
Como no hay 2 átomos se As, el cambio total es 2 x 2 = 4

$$g\ Na_2\ HAsO_3 = 1.5 \text{ meq} \times \frac{1 \text{ equiv}}{1000 \text{ meq}} \times 84.95 \frac{g}{equiv}$$

$$g\ Na_2\ HAsO_3 = 0.1274 \text{ g}$$

$$g\ As_2\ O_5 = 1.1910 \text{ meq} \times \frac{1 \text{ equiv}}{1000 \text{ meq}} \times 57.47 \frac{g}{equiv}$$

$$g\ As_2\ O_5 = 0.0684 \text{ g}$$

$$\%\ Na_2\ HAsO_3 = \frac{0.1274 \text{ g}}{0.25 \text{ g}} \times 100 = 50.96\%$$

$$\%\ As_2\ O_5 = \frac{0.0684 \text{ g}}{0.25 \text{ g}} \times 100 = 27.36\%$$

% impurezas= 100-50.96-27.36=21.68 %
Composición del mineral:
$Na_2\ HAsO_3$=50.96 %
$As_2\ O_5$=27.36 %
Impurezas= 21.68 %

Celdas electroquímicas

Las reacciones de óxido reducción implican transferencia de electrones: una sustancia gana o pierde electrones. Si se sumerge un trozo de cinc en una solución de sulfato de cobre, los iones cobre emigran y son reducidos en la superficie del metal. Sin embargo, para que la transferencia de electrones ocurra, se requiere que el donador y el aceptor de los electrones estén separados.

En la figura 4.19 se muestra una celda electroquímica. El contacto directo entre el cinc metálico y los iones cúpricos es evitado por una barrera porosa.

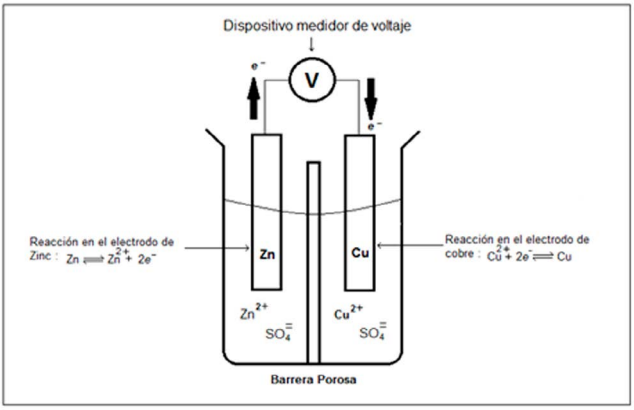


Figura 5.1. Diagrama Esquemático de una Celda Electroquímica Sencilla.

La reacción total es:

$Zn_{(s)} + Cu_{(ac)}2+ \leftrightarrow Zn_{(ac)}2+ + Cu_{(s)}$

Las semi-reacciones son:

$Zn_{(s)} \leftrightarrow Zn_{(ac)}2+ + 2e^-$

$Cu_{(ac)}2+ + 2e^- \leftrightarrow Cu_{(s)}$

La transferencia de electrones se produce hasta que las concentraciones de iones cúpricos y el cinc alcancen el equilibrio químico. Cuando éste se alcanza no hay más transferencia de electrones.

La posición de equilibrio de una reacción es la misma independiente de la manera como se realice el proceso.

La disposición de la celda electroquímica, figura 4.19, es capaz de producir energía eléctrica debido a la tendencia de las especies reaccionantes a transferir electrones, para alcanzar de este modo el equilibrio químico.

El potencial eléctrico existente entre los electrodos de cinc y de cobre es una medida de esta fuerza conductora y es fácilmente evaluada por un voltímetro, V, colocado en el circuito como se muestra en la figura 4.19.

Hay dos tipos de celdas electroquímicas:

1.- Celdas galvánicas: son aquellas que producen energía eléctrica, se llaman también pilas.

2.- Celdas electrolíticas: son aquellas que consumen energía eléctrica.

La celda representada en la figura 4.19 es una celda galvánica. Cuando los dos electrodos son conectados por un hilo conductor, se produce energía eléctrica, y tiene lugar un flujo espontáneo de electrones desde el electrodo de cinc al electrodo de cobre.

Una celda electroquímica consiste por lo tanto, en un par de conductores o electrodos, usualmente metálicos, sumergidos en un electrólito.

Cuando los electrodos que están separados por la barrera porosa, son conectados por un conductor externo y se presenta el paso de una corriente, tiene lugar una oxidación sobre la superficie de un electrodo y una reducción sobre la superficie del otro.

La misma celda puede ser manejada como una celda electrolítica. Para esto se introduce en el circuito externo una batería, cuyo potencial fuerza a los electrones a fluir en la dirección opuesta a la que tenía en la celda galvánica. En estas condiciones el cinc se deposita y el cobre se disuelve. Estos dos últimos procesos consumen energía eléctrica, la cual es proporcionada por la batería. La celda es ahora electrolítica.

Ánodo y cátodo

En una celda electroquímica, el electrodo en el cual tiene lugar la oxidación se llama ánodo, mientras que el electrodo en el cual tienen lugar la reducción se denomina cátodo.

Reacciones catódicas típicas

Hay varios ejemplos de reacciones catódicas típicas:

1.- Deposición de metales sobre la superficie de un electrodo. Por ejemplo, la formación del cobre o plata, según las semireacciones:

$Cu_{(ac)}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cu_{(s)}$

$Ag_{(ac)}^{+} + e^- \leftrightarrow Ag_{(s)}$

Muchos iones metálicos se pueden separar de esta manera a partir de una solución.

2.-Formación de hidrógeno gaseoso. Con frecuencia se observa el desprendimiento de hidrógeno gaseoso sobre electrodos inertes en celdas que no contienen otras especies más fácilmente reducibles. La semireacción es:

$2H_{(ac)}^{+} + 2e^- \leftrightarrow H_{2(g)}$

3.- Cambio en el estado de oxidación de un ión en la solución. Una reacción común que se presenta en el electrodo metálico no neutro, como por ejemplo el platino, es la siguiente:

$Fe_{(ac)}^{3+} + e^- \leftrightarrow Fe_{(ac)}^{2+}$

Reacciones anódicas típicas

Existen reacciones anódicas típicas:

1.- Oxidación de un electrodo metálico. Cuando se usa como ánodo un metal fácilmente oxidable, frecuentemente tiene lugar el consumo del electrodo. Por ejemplo:

$Zn_{(s)} \leftrightarrow Zn_{(ac)}^{2+} + 2e^-$

2.- Oxidación de iones haluros, si estos están junto a un metal inerte que actúa como ánodo. Por ejemplo:

$2Cl_{(ac)}^{-} \leftrightarrow Cl_{2(g)} + 2e^-$

3.-Cambio en el estado de oxidación de un ión en la solución. A menudo la reacción anódica en una celda implica la oxidación de un ión a un estado superior de oxidación. Esto tiene lugar en un electrodo metálico no reactivo. Por ejemplo:

$Fe_{(ac)}^{2+} \leftrightarrow Fe_{(ac)}^{3+} + e^-$

4.-Desprendimiento de oxígeno. En ausencia de especies fácilmente oxidable, puede ocurrir la oxidación del agua en el ánodo formándose oxigeno:

$2H_2O_{(l)} \leftrightarrow O_{2(g)} + 4H_{(ac)}^{+} + 4e^-$

Potencial de un electrodo

En la celda electroquímica mostrada en la figura 4.19, la I reacción química:

$Zn_{(s)} + Cu_{(ac)}^{2+} \leftrightarrow Zn_{(ac)}^{2+} + Cu_{(s)}$

Se comprueba midiendo el voltaje entre los dos electrodos. Se puede decir, que el voltaje equivale a la suma de dos potenciales, llamados potenciales de semi-reacción o potenciales de electrodos aislados. Uno de ellos está asociado con la semi-reacción que tiene lugar en el ánodo y el otro con la semi-reacción que tiene lugar en el cátodo.

Los potenciales para cada celda son relativos y dependen de un electrodo patrón tomado como referencia. El electrodo de referencia más común es el electrodo normal de hidrógeno.

Un electrodo de referencia debe llenar los siguientes requisitos:

1. Debe ser fácil de construir.

2. Debe exhibir un comportamiento reversible, es decir, la alteración de la dirección del flujo de la corriente a través de la celda electroquímica, sólo causa un cambio de dirección en las reacciones químicas que ocurren en los electrodos.

3. Debe dar potenciales constantes y reproducibles para una serie de experimentos.

El electrodo normal de hidrógeno, figura 4.20, cumple con estos requisitos, y es usado casi universalmente. Consiste en un trozo de platino sumergido en una solución con una concentración de ión hidrógeno igual a 1M.

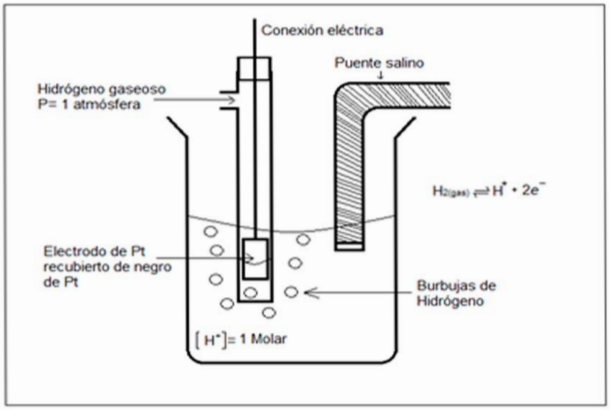


Figura 5.2. Electrodo Normal de Hidrógeno

El hidrógeno burbujea contra la superficie del platino en forma ininterrumpida para asegurar que el electrodo esté en contacto continuo tanto con la solución como con el gas. Para mejorar el contacto, el electrodo se recubre con una capa de platino finamente dividido llamado negro de platino. La presión parcial del hidrógeno se mantiene a una atmósfera por encima de la presión de la fase liquida.

Un electrodo de referencia no interviene en la reacción de óxido-reducción, sólo sirve para facilitar la transferencia de los electrones.

La semi-reacción responsable de la transmisión de la corriente es:

Según el otro tipo de semi-reacción que se presente en el otro electrodo de la celda, el electrodo de hidrógeno puede comportarse como un ánodo o un cátodo. En un caso, tiene lugar la oxidación del hidrógeno gaseoso a iones hidrógeno, en el otro, tiene lugar la reacción inversa. Por ello, en las condiciones apropiadas, el electrodo de hidrógeno tiene un comportamiento reversible.

El potencial del electrodo de hidrógeno depende de:

• La temperatura de la celda.
• La concentración de iones hidrógeno.
• La presión de hidrógeno en la superficie del electrodo.

Las condiciones de una celda que se toma como referencia son:

- Presión parcial del H = 1 at.
- Concentración de iones H+ = 1 M.
- Temperatura de la celda = 25° C.

En estas condiciones, se dice que el potencial de la semicelda, correspondiente al electrodo de hidrógeno, tomado como referencia es de 0 voltios.

Medida del potencial de un electrodo

Los potenciales de un electrodo con relación al del electrodo de hidrógeno se miden mediante una celda como la mostrada en la figura 4.21.

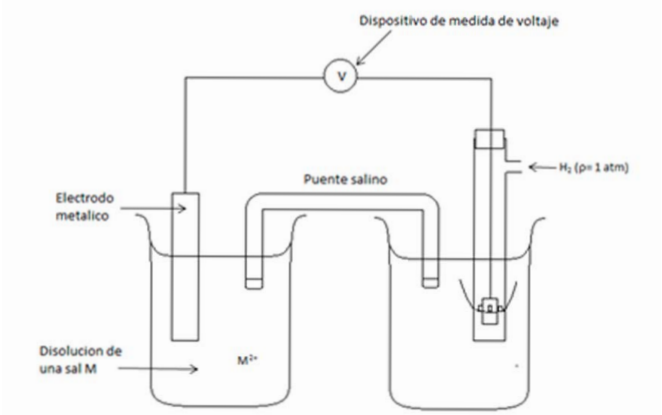


Figura 5.3. Diagrama esquemático de un aparato para la medida de los potenciales de un Electrodo contra el Electrodo Normal de Hidrógeno.

Una mitad de la celda, es el electrodo normal de hidrógeno y la otra mitad es el electrodo cuyo potencial se desea calcular.

Conectando las dos mitades está un puente salino. Este está formado por un tubo que contiene una solución saturada de cloruro de potasio (KCl).

El puente salino asegura el contacto eléctrico entre las dos mitades de la celda, a la vez que evita el contacto entre las sustancias que intervienen en la reacción.

En una mitad de la celda, se sumerge parte del electrodo cuyo potencial se va a determinar, en una solución de sus iones 1 M.

La semi-reacción es:

$M_{(s)} \leftrightarrow M_{(ac)}^{2+} + 2e^-$

Si se supone que el metal es cadmio, la solución será 1M en iones cadmio. El voltaje (voltios/V) medido es 0.4 V.

Las semi-reacciones que se presentan en la celda, pueden ser escritas como:

ÁNODO: $Cd_{(s)} \leftrightarrow Cd_{(ac)}^{2+} + 2e^-$ 0.4 V

CÁTODO: $2H_{(ac)}^{+} + 2e^- \leftrightarrow H_{2(g)}$ 0 V

La reacción total, es la suma de éstas:

$Cd_{(s)} + 2H_{(ac)}^{+} \leftrightarrow Cd_{(ac)}^{2+} + H_{2(g)}$ 0 .4 V

Si el electrodo de cadmio, se reemplaza por uno de cinc, sumergido en una solución 1M de iones cinc, el voltaje observado es 0.76 V. De nuevo el electrodo metálico se comporta como ánodo.

El mayor voltaje de la celda, indica la mayor tendencia del cinc a ser oxidado y la diferencia entre ambos voltajes, da una medida cuantitativa de las fuerzas de estos dos metales, como agentes reductores.

Si se emplea un electrodo de cobre, se nota una gran diferencia en Ios dos anteriores. El cobre se deposita en la solución y la reacción de la corriente es del electrodo de hidrógeno al cobre. El voltaje ahora es 0.3 V.

Las semi-reacciones en este caso son:

ÁNODO: $H_{2(g)} \leftrightarrow 2H_{(ac)}^{+} + 2e^-$ 0.0 V

CÁTODO: $Cu_{(ac)}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cu(s)$ 0.3 V

La reacción total es:

$H_{2(g)} + Cu_{(ac)}^{2+} \leftrightarrow 2H_{(ac)}^{+} + Cu_{(s)}$

Por lo tanto, es la inversa de los dos primeros casos. Se puede concluir, que el cobre es un agente reductor con menor fuerza que la del zinc o el cadmio

Convenios de signo para el potencial de un electrodo

Si se comparan el potencial del electrodo de cobre con el del cinc o el del cadmio, se deben indicar las diferencias observadas, en el comportamiento de cada uno de ellos con respecto al electrodo de referencia.

Por ejemplo, se puede decir que los potenciales para la oxidación del cadmio y cinc son positivos: +0.4V y +0.8V, y para el cobre es negativo - 0.3 V, o podría indicarse lo contrario. Hasta el presente, no se ha logrado establecer un convenio único, por lo que frecuentemente se producen algunas confusiones.

La regla más aceptada, para asignarle el signo a un potencial de reacción de electrodo es la siguiente:

El potencial de una reacción de electrodo es positivo si la reacción ocurre espontáneamente con relación al electrodo normal de hidrógeno. Una reacción no espontánea tiene un potencial negativo.

Por lo tanto, para las tres semi-reacciones consideradas:

$Zn_{(ac)}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Zn_{(s)}$ E= -0.76 V

$Cd_{(ac)})^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cd_{(s)}$ E= -0.4 V

$Cu_{(ac)}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cu_{(s)}$ E= + 0.3 V

La reacción de reducción de los iones cúpricos a cobre es espontánea, con relación al electrodo normal de hidrógeno y es, por lo tanto, de signo positivo.

De otro modo, se puede escribir:

$Zn_{(s)} \leftrightarrow Zn_{(ac)}^{2+} + 2e^-$ E= +0.76 V

$Cd_{(s)} \leftrightarrow Cd_{(ac)}^{2+} + 2e^-$ E= + 0.4 V

$Cu_{(s)} \leftrightarrow Cu_{(ac)}^{2+} + 2e^-$ E= - 0.3 V

En este caso, el signo negativo para el cobre, indica lo no espontaneidad de la oxidación del cobre con relación al electrodo normal de hidrógeno, mientras que el signo positivo para los potenciales de cinc y cadmio, indican que estas reacciones ocurren espontáneamente.

La reacción:

$M + 2H_{(ac)}^{+} \leftrightarrow M_{(ac)}^{2+} + H_{2(g)}$

es la que se presenta en una celda galvánica. La primera serie de potenciales, indicados como una reducción, son llamados potenciales de reducción. La segunda serie, mostrados como una oxidación, son denominados potenciales de oxidación. Las dos difieren solamente en el signo.

Debe quedar claro, que un dato de potencial de electrodo solamente tiene significado, cuando se indica la semi-reacción a la cual se refiere. Por lo tanto, el signo del potencial del electrodo sólo sirve para indicar, la dirección de la reacción química en la cual ésta es espontánea.

Los potenciales dados en la tabla 4.3 están escritos en forma de reducciones, por ello representan potenciales de reducción. En química analítica, se acostumbra emplear las reglas aprobadas por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, en Estocolmo 1953.

Según lo acordado, la semireacción se escribe como una reducción y se pueden sacar las siguientes conclusiones generales a partir de los valores de potenciales de reducción:

1. Mientras más positivo sea el potencial de reducción de electrodo mayor será la tendencia de la forma oxidada a reducirse. La reducción se representa como:

Forma oxidativa + n e^- ↔ Forma reducida E positivo (+)= reacción espontánea.

2. A mayor potencial, la forma oxidada será un agente oxidante más fuerte y la forma reducida será un agente reductor más débil.

3. Mientras más negativo sea el potencial del electrodo, mayor será la tendencia de la forma reducida a oxidantes, es decir:

Forma oxidativa + n e^- ↔ Forma reducida E negativo (-) = reacción no espontanea

La reacción espontánea sería:

Forma reducida ↔ Forma oxidada + ne^- E positivo (+)= reacción espontanea

4. Mientras más negativo sea el potencial de reducción, la forma oxidada será un agente oxidante más débil y la forma reducida será un agente reductor más fuerte.

Para conocer si una reacción espontánea, se puede establecer la siguiente regla:

La forma oxidada de cualquier semi-reacción es capaz de oxidar a la forma reducida de cualquier otra semi-reacción cuyo potencial de reducción sea más negativo que el de la primera, y viceversa. Por ejemplo, si se consideran las dos semireacciones:

La reacción total, es la suma de estas:

$Fe^{3+}_{(ac)} + e- \leftrightarrow Fe^{2+}_{(ac)}$ E = 0.771 V

$Sn^{2+}_{(ac)} \leftrightarrow Sn^{4+}_{(ac)} + 2e-$ E = 0.154 V

$2Fe^{3+}_{(ac)} + Sn^{2+}_{(ac)} \leftrightarrow 2Fe^{2+}_{(ac)} + Sn^{4+}_{(ac)}$

E = 0.771 V - 0.154 V = + 0.620 V (espontánea)

Tabla 5.1. Potenciales estándar

Semi –reacción	E°
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow 2H_2O$	1.77
$MnO^{4-} + 4H^+ + 3e^- \leftrightarrow MnO_2 + 2H_2O$	1.695
$Ce^+ + e^- \leftrightarrow Ce^{3+}$	1.61
$MnO^{4-} + 8H = +5e^- \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51
$Cr_2O_72^- + 14H^+ + e^- \leftrightarrow 2Cr3 + 7H_2O$	1.33
$MnO_2 + 4H^+ + 2e- \leftrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	1.23
$2IO^{3-} + 12H^+ + 1e^- \leftrightarrow I2 + 6H_2O$	1.20
$H2O2 + 2e^- \leftrightarrow 2HO-$	0.88
$Cu^{2+} + I- + e- \leftrightarrow CuI$	0.86
$Fe^{3+} + e- \leftrightarrow Fe_2+$	0.771
$O2 + 2H+ 2e- \leftrightarrow H_2O_2O$	0.682
$I_{2\,(ac)} + 2e- \leftrightarrow 2I-$	0.6197
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e- \leftrightarrow HAsO_2 + 2H_2O$	0.559
$I_3- + 2e- \leftrightarrow 3I-$	0.5355
$Sn^+ + 2e- \leftrightarrow Sn_2$	0.154
$S_4O_62- + 3\,e- \leftrightarrow 2S_2O_32-$	0.08
$2H+ + 2e- \leftrightarrow H_2$	0.000
$Zn^{2+} + 2e-$	-0.763
$2H_2O + 2e^- \leftrightarrow H_2 + 2OH-$	-0.828

La ecuación de nernst

Los potenciales indicados en la tabla 4.3 se llaman potenciales de reducción estándar y se designan mediante el símbolo E°. El potencial depende de la concentración de las especies que participan en la reacción de óxido reducción, y esta relación la define la ecuación de Nernst:

aA(ox)+ ne^-↔bB(red)

$$E=E^o - \frac{2.303\ RT}{n\ F} \log \frac{[B(red)]^b}{[A(ox)]^a}$$

Donde:

E = Potencial de reducción a la concentración especificada.

n = Número de electrones que participan en la reacción (equiv/mol).

R = Constante de los gases (8.314 V * C) / (°K x mol)

T = Temperatura absoluta (°K).

F = Constante de Faraday (96.493 C/equiv).

A 25° C (298.16 °K), el valor de 2.303 RT/F es 0.05915 V. La concentración de las sustancias puras como precipitados y líquidos, es igual a la unidad.

Para una celda electroquímica, la ecuación de Nernst es:

E celda = E cátodo — E ánodo

$$E\ celda=E^o\ celda-2.303/(n\ F) \log \frac{[Productos]}{[reactivos]}$$

Ejemplo 5.6.

Una solución contiene $Cr_2O_7^{2-}$ y Cr^{3+} a una concentración de 10^{-3} M y 10^{-2} M respectivamente. Si el pH de la solución es 2 y la semi-reacción que se presenta es:

$$Cr_2\ O_{7(ac)}^{2-} + 14H_{(ac)}^{+} + 6e^{-} \leftrightarrow 2Cr_{(ac)}^{3+} + 7H_2O_{(l)} \qquad E^o = 1.33V$$

¿Calcular el potencial de semi-reacción a 25° C?

$$E=E^o-\frac{0.059}{n}\log \frac{[Cr_{(ac)}^{3+}]^2}{[Cr_2O_{7(ac)}^{2-}]\ [H_{(ac)}^{+}]^{14}}$$

$$E=1.33\ V- \frac{0.059}{n}\log \frac{[10^{-2}]2}{[10^{-3}]\ [10^{-2}]^{14}}$$

E=1.06 V

Este potencial es el que adoptaría un electrodo colocado en la solución y es una medida del poder oxidante o reductor de la solución. En teoría el potencial sería infinito si no hay Cr^{3+} en la solución. En la práctica el potencial siempre es finito pero es imposible calcularlo a partir de la ecuación de Nernst. El electrodo sumergido en la solución, tiende a alcanzar el potencial de equilibrio después de un cierto tiempo.

Este depende de las concentraciones en el equilibrio de ambas semi-reacciones y se calcula a partir de la ecuación de Nernst.

Ejemplo 5.7.

Se añaden 5.0 mL de una solución de Ce_4+ 0.1 M a 5 mL de una solución de Fe_2+ 0.3 M.

a. Calcular el potencial de un electrodo de platino sumergido en la mezcla de ambas soluciones, si la reacción que se presenta es:

b. Calcular la cantidad de Ce^{4+} que se toma para reestablecer el equilibrio

c. Calcular el Keq

$Fe(ac)^{2+}$+ $Ce(ac)^{4+}$ ↔ $Fe(ac)^{3+}$+$Ce(ac)^{3+}$

Moles Fe^{2+} = 0.3 moles/L x 5 x 10^{-3} L = 1.5 x 10^{-3} mol

Moles Ce^{4+} = 0.1 moles/L x 5 x 10^{-3} L = 0.5 x 10^{-3} mol

Reaccionan:

0.5 x 10^{-3} moles de $Ce(ac)^{4+}$ y 0.5 x 10^{-3} moles de $Fe(ac)^{2+}$

No reaccionan: $Fe(ac)^{2+}$ = 1.5 x 10^{-3} - 0.5 = 1 x 10^{-3} mol

a) La reacción alcanza el equilibrio, cuando existe una pequeña cantidad de Ce^{++} y se forma una cantidad igual de Fe^{2+} . por lo tanto en el equilibrio, los moles son:

$Fe_{(ac)}^{3+}$= (0.5 –x), $Ce_{(ac)}^{3+}$= (0.5-x)

$Fe_{(ac)}^{2+}$= (1 +x) $Ce_{(ac)}^{4+}$ = (x)

Esto es análogo a una reacción de disociación, solo que en este caso el equilibrio esta desplazado hacia la izquierda.

La cantidad X es muy pequeña, los moles en el equilibrio son:

$Fe_{(ac)}^{3+}$= 0.5x10^{-3} mol

$Ce_{(ac)}^{3+}$=0.5x10^{-3} mol

$Fe_{(ac)}^{2+}$=1x10^{-3} mol

$Ce_{(ac)}^{4+}$=(X) x10^{-3} mol

La concentración de cada uno de los iones es:

[$Fe_{(ac)}^{3+}$]= (0.5x10^{-3} mol)/ 10 x 10^{-3} L = 0.05 M

[$Ce_{(ac)}^{3+}$]= (0.5x10^{-3} mol) / 10 x 10^{-3} L = 0.05 M

[$Fe_{(ac)}^{2+}$]= (1x10^{-3} mol) / 10 x 10^{-3} L = 0.1 M

[$Ce_{(ac)}^{4+}$]= (X mol) / 10 x 10^{-3} L = 102 X M

En el equilibrio, el potencial de cada semireacción es el mismo, como se conocen las concentraciones para el par mismo, como se conocen las concentraciones para el cálculo del potencial.

$Fe_{(ac)}^{3+} + e^- \leftrightarrow Fe_{(ac)}^{2+}$ Eo = 0.771 V
0.05 M 0.1M

$$E=0.771-\frac{0.059}{1}\log\frac{[Fe_{(ac)}^{2+}]}{[Fe_{(ac)}^{3+}]}$$

$$E=0.771-0.059\log\frac{[0.1]}{[0.05]}=0.753\text{ V}$$

b) La otra semi reacción es:
$Ce_{(ac)}^{4+} + e^- \leftrightarrow Ce_{(ac)}^{3+}$ Eo = 1.61 V

$$E=1.61-\frac{0.059}{1}\log\frac{[Ce_{(ac)}^{3+}]}{[Ce_{(ac)}^{4+}]}$$

Como E = 0.753, se puede calcular X

$$0.059\log\frac{[Ce_{(ac)}^{3+}]}{[C_{e(ac)}^{4+}]}=1.61-E$$

Sustituyendo el valor de E:

$$\log\frac{[C_{e(ac)}^{3+}]}{[Ce_{(ac)}^{4+}]}=\frac{1.61-0.753}{0.059}=14.525$$

$$\frac{[C_{e(ac)}^{3+}]}{[Ce_{(ac)}^{4+}]}=3.35\text{ x }10^{14}$$

Sustituyendo los valores:

$$\frac{(0.05\text{ M})}{(10^2\ \text{XM})}=3.35\text{ x }10^{14}$$

$$\frac{0.05}{(10^2)(3.35\text{ x }10^{14})}=X$$

$[Ce_{(ac)}^{4+}]=1.49\text{ x}10^{-18}$ M

El valor de los moles de Ce^{4+} es muy pequeño, sin embargo, el potencial de la celda, calculando a partir de la ecuación de Nernst es un valor finito.

Hay dos conclusiones muy importantes:

1. Se debe trabajar todos los problemas, con aquella semi-reacción en la cual todas las concentraciones de los iones que participan en le semi-reacción son conocidas.

2. Al igualar los potenciales:

$$1.61\text{-}0.059 \log \frac{[Ce_{(ac)}{}^{3+}]}{[Ce_{(ac)}{}^{4+}])} = 0.0771\text{-}0.059 \log$$

Se obtiene:

$$0.84 = 0.059 \log \frac{[Ce_{(ac)}{}^{3+}]}{[Ce_{(ac)}{}^{4+}])} \frac{[Fe_{(ac)}{}^{2+}]}{[Fe_{(ac)}{}^{3+}]}$$

Donde:

$$\frac{[Ce_{(ac)}{}^{3+}]}{[Ce_{(ac)}{}^{4+}])} \frac{[Fe_{(ac)}{}^{3+}]}{[Fe_{(ac)}{}^{2+}]}$$ es la constante de equilibrio,Keq

$$Keq = \frac{[Ce_{(ac)}{}^{3+}]}{[Ce_{(ac)}{}^{4+}])} \frac{[Fe_{(ac)}{}^{3+}]}{[Fe_{(ac)}{}^{2+}]}$$

Por lo tanto, a partir de los potenciales se pueden determinar las constantes de equilibrio y la cantidad disociada en una reacción redox.

En el ejemplo:

$$Keq = \frac{0.05\ M \times 0.05\ M}{1.49 \times 10^{-18}\ M \times 0.1\ M} = 1.7 \times 10^{18}$$

Curvas de titulación en una valoración redox

La curva de titulación de una valoración redox, se construye graficando el potencial de la solución contra el volumen añadido de titulante. Esto es análogo a graficar el pH de la solución contra el volumen de titulante.

Por ejemplo, se va a construir la curva de valoración para titulación de 25 mL de una solución de $FeSO_4$ (Fe^{2+}) 0.1 N $CeSO_4$ (Ce^{4+}) 0.1 N. El electrodo empleado es uno de platino (Pt).

Semi-reacciones:

$Ce_{(ac)}{}^{4+} + e^- \leftrightarrow Ce_{(ac)}{}^{3+}$ Eo = 1.61 V

$Fe_{(ac)}{}^{3+} + e^- \leftrightarrow Fe_{(ac)}{}^{2+}$ E0= 0.771V

Celda:

$Ce_{(ac)}^{4+} + Fe_{ac)}^{2+} \leftrightarrow Ce_{(ac)}^{3+} + Fe_{(ac)}^{3+}$ E0 = 0.893V

Al comienzo de la titulación se tiene solamente una solución de Fe^{2+}, por lo cual no se puede calcular el potencial (figura 4.21) para 0 mL de solución titulate.

a) Al añadir 5 mL de $CeSO_4$ 0.1N.

Equivalentes $Fe_{(ac)}^{2+}$ iniciales = 0.1 meq/mL x 25 mL = 2.5 meq

Equivalentes agregados Ce^{4+} = 0.1 meq/mL x 5 = 0.5 meq

Equivalentes Fe^{3+} formados = 0.5 meq

Equivalentes Fe^{2+} finales (2.5 – 0.5) meq = 2.0 meq

Si V = Volumen disolución, en mL

$[Fe^{2+}_{(ac)}]$ =2.5 meq/V

$[Fe^{3+}_{(ac)}]$=0.5 meq/V

Para el cálculo del potencial de la solución, se emplea la semi-reacción

$Fe_{(ac)}^{3+} + e- \leftrightarrow Fe_{(ac)}^{2+}$

$$E=E^o- \frac{0.059}{n} \log \frac{[Fe_{(ac)}^{2+}]}{[Fe_{(ac)}^{3+}]}$$

$$E= 0.68-\frac{0.059}{1} \log \frac{2.5/V}{0.5/V}=0.64 \text{ V}$$

De una Manera similar se calculan los otros potenciales antes del punto de equivalencia.

V Ce(IV) en m L	E de la solución (V)
10	0.67
15	0.69
20	0.72
24	0.76
24.5	0.78

b. EL punto de equivalencia, se alcanzó cuando los equivalentes iniciales de Fe^{2+} son iguales a los equivalentes de Ce^{4+} añadidos.

Si V = mL de $CeSO_4$ 0.1 N añadido, entonces:

V x 0.1 meq/mL = 2.5 meq

$$V= \frac{2.5 \text{ meq}}{0.1 \text{ meq/mL)}} =25 \text{ mL}$$

Por lo tanto el punto de equivalencia se alcanza cuando se añaden 25 mL de $CeSO_4$ 0.1 N.

La reacción total es:

$Ce_{(ac)}^{4+} + Fe_{(ac)}^{2+} \leftrightarrow Ce_{(ac)}^{3+} + Fe_{(ac)}^{3+}$

Por lo tanto, en el punto de equivalencia

$[Fe_{(ac)}^{3+}] = [Ce_{(ac)}^{3+}]$

$[Fe_{(ac)}^{2+}] = [Ce_{(ac)}^{4+}]$

El potencial de la semi-reacción: $Fe_{(ac)}^{3+} + e^- \leftrightarrow Fe_{(ac)}^{2+}$ en el punto de equivalencia es:

$$E\ pequiv = E^{01}_{Fe2+/Fe^{3+}} - 0.059 \log \frac{[Fe^{2+}_{(ac)}]}{[Fe^{3+}_{(ac)}]}$$

E^{01} significa que el potencial tiene como electrodo de referencia al de platino. El termino Eo se utiliza cuando el electrodo de referencia es el normal de hidrogeno.

El potencial de la semi-reacción: $Ce_{(ac)}^{4+} + e^- \leftrightarrow Ce_{(ac)}^{3+}$ en el punto de equivalencia es:

$$E\ pequiv = E^{01}_{(Ce3+\ /\ Ce4+)} - 0.059 \log \frac{[Ce^{3+}_{(ac)}]}{[Ce^{4+}_{(ac)}]}$$

Si se suman los dos potenciales:

$$E\ peq + E\ peq = E^{0}_{(Fe2+\ /\ Fe3+)} + E^{01}_{(Ce3+\ /\ Ce4+)} - 0.059 \log \frac{[Fe^{2+}_{(ac)}]}{[Fe^{3+}_{(ac)}]} \frac{[Ce^{3+}_{(ac)}]}{[Ce^{4+}_{(ac)}]}$$

Como

$$\log \frac{[Fe^{2+}_{(ac)}][Ce^{3+}_{(ac)}]}{[Fe^{3+}_{(ac)}][Ce^{4+}_{(ac)}]} = \log 1 = 0$$

La ecuación se reduce a:

$2\ E\ peq = E^{01}_{Fe2+/\ Fe3+} + E^{01}_{Ce+3/Ce4+}$

$$E\ peq = \frac{E^{01}_{(Fe2+/\ Fe3+)} + E^{01}_{(Ce+3/Ce4+)}}{2}$$

$$E\ peq = \frac{0.68\ V + 1.44\ V}{2} = 1.06\ V$$

Este se cumple cuando n = 1

Si n es diferente de 1, por ejemplo, para la reacción:

$A^{4+}_{(ac)} + B^{4+}_{(ac)} \leftrightarrow A^{4+}_{(ac)} + B^{3+}_{(ac)}$

Las semi-reacciones son:

$A^{4+}_{(ac)} + 2\bar{e}\ A^{2+}_{(ac)}$

$B^{4+}_{(ac)} + \bar{e}\ B^{3+}_{(ac)}$

$$E\ peq = E^{o}_{A} - \frac{0.059}{2}\ \log\ \frac{[A^{2+}_{(ac)}]}{[A^{4+}_{(ac)}]}$$

$$E\ peq = E^{o}_{B} - 0.059\ \log\ \frac{[B^{3+}_{(ac)}]}{[B^{4+}_{(ac)}]}$$

Al balancear el número de electrones, se debe multiplicar la semi-reacción.

$B^{4+}_{(ac)} + e^{-} \leftrightarrow B^{3+}_{(ac)}$ por 2.

por lo que, la reacción total balanceada es:

$A^{2+}_{(ac)} + 2B^{4+}_{(ac)} \leftrightarrow A^{4+}_{(ac)} + 2B^{3+}_{(ac)}$

Si se multiplica por 2, la ecuación del potencial de la semi-reacción $A^{4+}_{(ac)} + 2e \leftrightarrow A^{2+}_{(ac)}$ le sumamos el segundo potencial.

$$E\ peq = 2E^{o}A - 0.059\ \log\ \frac{[A^{2+}_{(ac)}]}{[A^{4+}_{(ac)}]}$$

$$2\ E\ peq + E\ peq = 2E^{o}_{A} + E^{o}_{B} - 0.059\ \log\ \frac{[B^{3+}_{(ac)}]}{[B^{4+}_{(ac)}]}\ \frac{[A^{2+}_{(ac)}]}{[A^{4+}_{(ac)}]}$$

Entonces, de acuerdo con la reacción total:

$$[A^{2+}_{(ac)}] = \frac{1}{2}[B^{4+}_{(ac)}]$$

$$[A^{4+}_{(ac)}] = \frac{1}{2}\ [B^{3+}_{(ac)}]$$

Por lo que

$$\log\ \frac{[B^{3+}_{(ac)}]}{[B^{4+}_{(ac)}]}\ \frac{[A^{2+}_{(ac)}]}{[A^{4+}_{(ac)}]} = \log 1 = 0$$

Por lo tanto

$$E\ peq = \frac{(2E^{o}_{A} + E^{o}_{B})}{3}$$

En general, en una valoración de iones A con iones B, en la que $E°_{(A)}$ se refiere a: $A_{(Red)}$ $A_{(Ox)}$ + ae^- y $E°_{(B)}$ a: $B_{(Red)}$ $B_{(Ox)}$ + be^-, el potencial de solución en el punto de equivalencia viene dado por la ecuación:

$$E\ peq= \frac{(a\ E°_A + b\ E°_B)}{(a + b)}$$

Esto es para el caso en que la solución es neutra.

En caso de soluciones ácidas o básicas en la ecuación participa la concentración de los iones H^+ o OH^-, pero el procedimiento es similar.

Por ejemplo, para la reacción:

$5\ Fe^{2+}{}_{(ac)} + Mn0_{4(ac)} + 8H^+{}_{(ac)}\ 5\ Fe^{3+}{}_{(ac)} + Mn^{2+}{}_{(ac)} + 4\ H_2O_{(l)}$

$E\ peq = 1/6\ \{5E_1{}^0 + E_2{}^0 - 0.059\log [H^+{}_{(ac)}]^8\}$

Se puede notar, que la concentración de iones H^+ , participa en el cálculo del potencial en el punto de equivalencia.

C.- Añadir un exceso de Ce^{4+}

Por ejemplo, se añaden 30 mL de CeS04 0.1 N.

Meq en exceso Ce^{4+} = (30 -25) mL X 0.1 Meq/mL = 0.5 meq

Meq de Ce^{3+} = 2.5 (existentes en el punto de equivalencia)

$$E=E°_{Ce4+/Ce3+}\ 0.059\ \log \frac{[Ce^{2+}{}_{(ac)}]}{[Ce^{4+}{}_{(ac)}]}$$

$$E=1.44-0.059\ \log \frac{2.5/V}{0.5/V}=1.40\ V$$

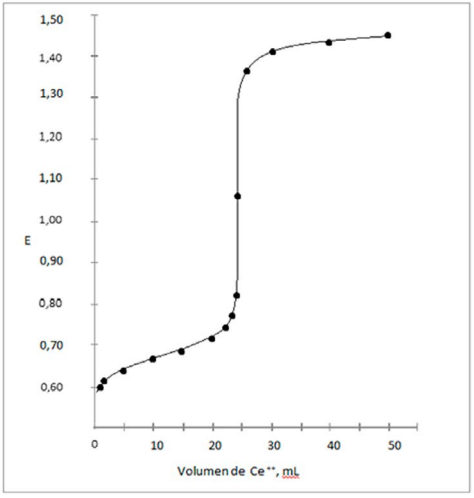


Figura 5.4. Curva de Valoración de 25 mL de FteSO4+ (Fe2+) 0.1 N con CeSO4 (Ce4+) 0.1 N.

Indicadores redox

El punto final de una valoración redox, se puede detectar midiendo el potencial de la solución, por lo que también estas valoraciones se denominan titulaciones potenciométricas. Sin embargo, como en las otras titulaciones, es más práctico, determinar el punto de equivalencia mediante el empleo de un indicador, en este caso, un indicador redox.

Los indicadores redox son colorantes muy pigmentados. Estos se comportan como un agente reductor o un agente oxidante débil, el cual puede oxidarse o reducirse. Los colores de la forma oxidada o de la forma reducida son diferentes.

El estado de oxidación del indicador y por lo tanto su color, dependen del potencial de la solución. Para un indicador redox, la ecuación Nernst es:

$Ind_{(ox)} + n\ e^- \leftrightarrow Ind_{(red)}$

$$E_{ind} = E^{O}_{ind} - \frac{0.059}{n} \log \frac{[Ind_{(red)}]}{[Ind_{(ox)}]}$$

Al igual que para las titulaciones ácido-base, una de las concentraciones debe ser 10 veces mayor que la otra, para que se pueda observar el cambio de color.

Si $[Ind_{(red)}] = 10\ [Ind_{(ox)}]$

$$E\ Ind_1 = E^o\ Ind - \frac{0.059}{n} \log 10 = E^0\ Ind - \frac{0.059}{n}$$

Si $[Ind_{(ox)}] = 10[Ind_{(red)}]$

$$E\ Ind_2 E^o\ Ind - \frac{0.059}{n} \log 10^{-1} = E^o + \frac{0.059}{n}$$

El potencial requerido es entonces:

$$E\ Ind_1 - E\ Ind_2 = 2 \times \frac{0.059}{n}$$

Si n = 1

E Ind=2 x 0.059=0.12 V

Si n = 2

E Ind=0.059 V

En forma análoga, que para las titulaciones de neutralización, en este caso, el potencial del indicador redox empleado en la valoración debe estar cercano al potencial de la solución en el punto de equivalencia.

Los indicadores redox empleados en química analítica son pocos. En la tabla 4.4 se da una lista de los más comunes.

La reacción redox del indicador, debe ser rápida y reversible. Si la reacción es lenta o irreversible, el cambio de color será gradual y no podrá detectarse el punto final de la valoración con exactitud.

Tabla 5.2. Indicadores REDOX

Nombre	Color forma Oidada	Color forma Reducida	Solución	E° v forma oxidada
Nitroferroína	Rojo	Azul claro	H_2S0_4 1 M	1.25
Ferroína	Rojo	Azul claro	H_2S0_4 1 M	1.06
Ácido difenilamil sulfonico	Incoloro	Purpura	Ácido Diluido	0. 04
Difenilamina	Incoloro	Uioleta	$HmSG_4$ 1 M	0. 76
Azul de metilo	Azul	Incoloro	Ácido 1 M	0.53
Tetrasulfonato indigo	Incoloro	Azul	Ácido 1 M	0. 36

Introducción al análisis instrumental

HUGO ROMERO Y ELIOT INFANTE

Los métodos instrumentales de análisis químico se han convertido en el principal medio de la obtención de información en diversas áreas de la ciencia y la tecnología. La velocidad de respuesta, alta sensibilidad, bajos límites de detección, la capacidad de detección simultánea y automatizada del funcionamiento de los instrumentos modernos, en comparación con los métodos clásicos de análisis (Gravimetría y Volumetría), han creado un grupo de métodos analíticos poderosos y de amplio predominio. Un científico moderno, es aquel que es capaz de resolver problemas con un enfoque analítico y selecciona la instrumentación moderna adecuada. Con este conocimiento, el científico puede desarrollar métodos analíticos para obtener información apropiada, válida y precisa. Como consecuencia, todos los científicos están obligados a tener una comprensión fundamental de los instrumentos y sus aplicaciones, con el fin de abordar con confianza y precisión sus necesidades. Este texto se presenta, los principios fundamentales de las mediciones instrumentales, las aplicaciones de estos principios a los tipos específicos de mediciones químicas, ejemplos de instrumentación moderna y el uso de instrumentos para resolver problemas reales de análisis. El texto no incluye información sobre todas las técnicas de análisis existentes, sino que contiene la información necesaria para desarrollar una sólida comprensión fundamental para un estudiante en una clase universitaria de nivel superior en los primeros cursos de Química Analítica.

Terminologías en Análisis Químico

Es importante distinguir la diferencia entre una "Técnica Analítica" y un "Método Analítico". La Técnicas Analíticas se consideran un fenómeno científico fundamental útiles para proporcionar información sobre la composición de una sustancia. Ejemplos de técnicas analíticas incluyen espectrofotometría de infrarrojos (IR) o espectrometría de emisión y absorción atómica. Un Método de Análisis implica el uso de una Técnica Analítica, operado dentro de los parámetros de medición específicos y apropiados para resolver un problema. La determinación de agua en una variedad de muestras como glicerol, hidrazina, películas orgánicas, y ácido nítrico fumante utilizando espectrofotometría infrarroja y la determinación de plomo en el agua potable mediante espectroscopia de absorción atómica, son ejemplos de métodos analíticos.

También es importante diferenciar los términos "Procedimiento" y "Pro tocólogo". Un procedimiento representa un conjunto de instrucciones escritas para llevar a cabo los pasos de un método analítico. Organizaciones como "American Society for Testing Materials (ASTM)" o la Association of Official Analytical Chemists (AOAC), publican libros con métodos estándar para el análisis químico. Estos métodos de análisis son procedimientos estandarizados, escritos con la suposición de que el analista tiene algún conocimiento previo de los métodos analíticos y se presenta en forma de una guía general de los pasos que se deben realizar. "Un procedimiento para el análisis de copolímeros de estireno-acrilonitrilo implica la extracción de estireno y acrilonitrilo, monómeros residuales del polímero, en disulfuro de carbono. El polímero se disuelve y se deposita como una película sobre una placa de cloruro de sodio. La absorbancia del extracto de disulfuro de carbono y la película delgada se miden en un rango de las frecuencias del Infrarrojo, utilizando un Espectrofotómetro de infrarrojos. Las absorbancias a frecuencias características para que de estireno y acrilonitrilo se comparan con los estándares de concentración conocida para determinar la composición".

Un protocólogo es similar a un procedimiento; sin embargo, contiene una descripción mucho más rígidamente y definida de los pasos del método analítico. En general, un protocologo se utiliza para satisfacer las demandas de una agencia reguladora gubernamelntal

o para proporcionar información a efectos legales. Un protocólogo desarrollado y requerido por la Agencia de Protección Ambiental (EPA) para la determinación de plomo en el agua potable por absorción atómica incluye instrucciones detalladas para la preparación de muestras, conservación y almacenamiento. También documenta los enfoques para la calibración, la evaluación del desempeño del método y otros pasos específicos diseñados para asegurar la integridad general de los resultados del análisis. Los pasos se deben realizar según las instrucciones, con desviación de los resultados aceptables. No sólo se debe diseñar un método apropiado para el análisis, sino además que éste debe ser probado y aceptable para la finalidad prevista. Las acciones para demostrar la aceptabilidad se denominan "Validación del Método. Los pasos necesarios para crear un método químico válidos son numerosas y muy variable, dependiendo de la naturaleza del problema y las agencias reguladoras que pueden supervisar las medidas. Está más allá del alcance de este texto para cubrir la validación en detalle. Sin embargo, la información general adicional relacionada con la validación del método se presentara más adelante, detallando los términos "Figuras de Mérito" y "Calibración" para un método analítico.

Por último, es importante aclarar los términos "Instrumento" y "Máquina". Muchos utilizan

estos términos indistintamente, pero incorrectamente, al describir las técnicas analíticas. Un "Instrumento" se define como "un dispositivo de medición para la determinación del valor de una cantidad bajo observación". Mientras, "Máquina" debe reservarse para su uso en la descripción de un dispositivo utilizado para realizar un trabajo o cambiar la dirección del movimiento de un objeto. Los "Instrumentos" a menudo pueden contener componentes que son "Máquinas", pero en última instancia, el instrumento tiene el propósito de hacer una medición química.

Métodos de análisis químico

El objetivo de un análisis químico, así la medición sea realizada utilizando métodos clásicos (química húmeda) o métodos instrumentales, es proporcionar información con el fin de resolver un problema o tomar una decisión. Para obtener resultados fiables, debe tomarse muy en cuenta

la medición. Los instrumentos son importantes, pero procedimientos sólidos a lo largo de un método de análisis son necesarios con el fin de lograr valides y confiabilidad. El papel de un científico en un método de análisis es más la comprensión que la medición. Con el fin de entender mejor la función de la instrumentación en un análisis químico, es útil ver el método analítico como una serie de pasos (Figura. 6.1) . Los cuatro primeros pasos fueron discutidos en la sección 1, por lo que se enfocará el desarrollo de este capítulo a partir del quinto al octavo paso.

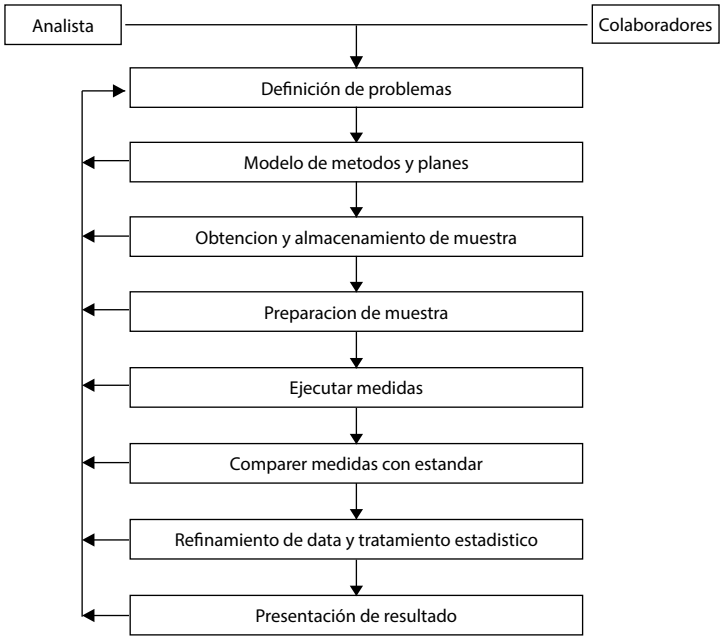


Figura. 6.1 Pasos en un método analítico

Realizar las mediciones

Una vez que la muestra ha sido preparada, es necesario medir replicas de ellas para establecer la precisión del método. La medición depende de la interacción de la técnica instrumental con una propiedad química o física única del analito. La medición se basa en el hecho que los enlaces carbono-carbono aromáticos en monómero de estireno absorben la radiación infrarroja aproximadamente 1600 cm^{-1}, mientras que el grupo

ciano del monómero acrilonitrilo absorbe a 2275 cm^{-1}. Un análisis preciso asegurará mínima, o ninguna absorbancia del monómero de estireno a la frecuencia del monómero acrilonitrilo (y viceversa).

Comparar los resultados con normas o reactivos estándar

Resultados analíticos fiables y convincentes deben involucrar una adecuada y cuidadosa comparación de la señal del analito con estándares apropiados de concentración conocida del analito, así como una solución de un blanco para la respectiva calibración. Esto se conoce como la calibración o normalización. La calibración establece la relación matemática entre la señal analítica y la concentración de analito en los estándares de calibración. El método más común es el desarrollo de una "curva de trabajo" como la que se ilustra en la Figura 6.2, a continuación debe utilizarse una rutina estadística para establecer una relación del "mejor ajuste" entre la señal medida y las soluciones del analito. El método lineal de los mínimos cuadrados es el más usado para la representación de esta realción. El resultado es una relación lineal de la forma general mostrada en la Ecuación 6.1, donde S_{total} representa la señal total analítico (una combinación de la señal del analito y la de la señal de fondo), m la pendiente, C es la concentración de analito, y S_{blan} es la contribución de señal de una muestra del blanco.

$$S_{total} = m\,(C) + S_{blan} \qquad \text{Ecuación 6.1}$$

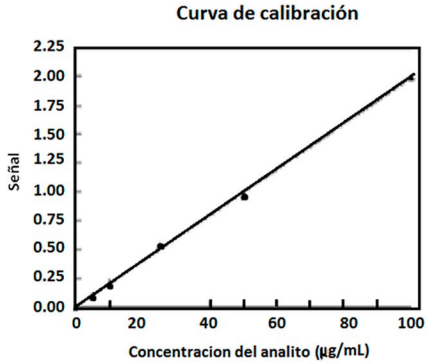


Figura 6.2 Curva de Calibración

Alternativamente, si la señal de fondo se resta de todos los estándares y las muestras antes de la utilización de la curva de calibración, Sblan se reduce a una cantidad cercana a cero, y Stotal se convierte en la señal analítica neta, Sanalito. La concentración de la muestra se determina por una relación matemática utilizando la señal de medida a partir de la muestra desconocida y los valores de m y Sblan utilizando mínimos cuadrados lineales. Las muestras de control, similares en composición a la muestra desconocida, también deben medirse en relación con la calibración, para ayudar a asegurar la exactitud de la calibración. El control adecuado de las condiciones de calibración debe acompañar a cualquier método de análisis. El control de la temperatura, el pH, o propiedades complejantes de la muestra son importantes para conservar la coherencia de la actividad del analito en la muestra tanto como en el estándar. Los parámetros instrumentales tales como la amplitud o la frecuencia de una entrada de la señal, la sensibilidad de un detector y el momento de la medición de la muestra en relación con la calibración deben ser considerados en la calibración para lograr resultados óptimos.

Refinamiento de datos y tratamiento estadístico

La validación de un método de análisis se basa en métodos estadísticos para el tratamiento de los resultados. La precisión de un método analítico, una medida del error aleatorio del método, se debe presentar en todos los resultados. Se sugiere incluir información que muestra las contribuciones independientes de muestreo (debido a la falta de homogeneidad), preparación de la muestra y la medición.

Dado que el valor verdadero de la sustancia problema, analito, rara vez está disponible para comparar la exactitud de un método analítico, el analista debe determinar e informar el límite de confianza asociado a los resultados, como una medida de la precisión del método. Soporte adicional que ayude a demostrar la exactitud del método, debe ser suministrado para reportar un resultado analíticamente válido. Una o más de los siguientes puntos debe ser utilizados, para detectar la presencia de errores sistemáticos.

1. El análisis de una muestra “del blanco”, preparada de forma similar a la muestra desconocida, pero que no contiene el analito.

2. El análisis de la misma muestra con un método analítico diferente. Las diferencias estadísticas entre los dos métodos indican errores sistemáticos.

3. Comparación de los resultados obtenidos por diferentes analistas e instrumentos utilizando el mismo método analítico sobre las mismas muestras. Las diferencias estadísticas indicaran la presencia de errores sistemáticos en uno de los métodos.

4. El uso de materiales de referencia certificados, tales como materiales de referencia estándar (SRM) disponibles en el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST). Un SRM es un material que es similar en composición a la de la muestra desconocida, en la que la composición analito se determina con precisión. Resultados fuera del rango de confianza de la SRM indican la presencia de error sistemático. El uso de estos materiales certificados representan uno de los mejores enfoques para ayudar a validar la exactitud de un resultado experimental.

5. Reportes sobre el porcentaje de recuperación de una muestra de analito "intencionalmente adicionada a la muestra problema". Estas muestras implicaran la adición de una cantidad exacta de analito a una muestra desconocida en exceso de la cantidad ya contenida de analito. Interacciones de estas muestras adicionadas, generalmente indican pérdidas de analito o la presencia de interferentes (físicos y químicos) en el método.

6. La validación de un método de análisis requiere del reporte de un número de Figuras de Mérito (FOM), para probar que el método de análisis está cumpliendo con las características de funcionamiento deseadas. Estos pueden incluir los parámetros de rendimiento que demuestran la calidad de las curvas de calibración por los parámetros de evaluación estadísticos tales como el coeficiente de regresión, la desviación estándar de la pendiente y la intersección de la curva de calibración. Otra FOM importante es el rango dinámico lineal (LDR), la sensibilidad de la curva de calibración, límite de detección (LOD), y la selectividad de la respuesta del instrumento. Si no se realizan estas evaluaciones al finalizar la ejecución de un método analítico, el mismo sería no valido y por ende los resultados del método. El incumplimiento de los estándares definidos por la confianza o la FOM en un análisis dará lugar a la necesidad de estudiar el método para identificar los problemas y luego modificarlo para alcanzar los objetivos planteados.

Presentación de los Resultados

La presentación clara y precisa de los resultados es un requisito importante para un método analítico exitoso. Los resultados deben ser considerados desde dos diferentes perspectivas. El primero es el de la organización del analista. Los resultados necesitan ser presentado de una manera técnica y significativa para su revisión, aprobación y organización de documentación. El segundo es el de los colaboradores (a menudo no químicos analíticos) para los que se realizó el análisis o compañeros fuera de la institución que realiza el trabajo. Las presentaciones a menudo toman la forma de documentos formales orales, presentaciones de carteles, artículos de investigación, tesis o disertaciones e informes técnicos. En la presentación, los resultados deben traducirse en una forma utilizable, incluyendo una recomendación o conclusión relacionada con el problema original que hizo necesario el trabajo. Los resultados deberían demostrar el flujo de información a través de todo el método de análisis e identificar las principales fuentes de error potencial en el método, incluyendo cualquier paso que se realizó para eliminar o evaluar. Además, todas las presentaciones deben indicar tanto la exactitud y precisión de los resultados. La documentación de todos los procedimientos es un componente importante de los informes con el fin de que los resultados sean legalmente aceptables. En resumen, un método analítico eficaz debe incluir los resultados válidos obtenidos por un método aceptado, siempre de una manera que sea rentable, oportuna y defendible.

Clasificación de las Técnicas Instrumentales

La Tabla 6.1 muestra un cuadro general de la categorización y funciones básicas de un instrumento. En este texto, la clasificación de las técnicas se hará teniendo en cuenta el tipo de interacción del instrumento con una propiedad química o física del analito. Además, será limitada a las técnicas instrumentales más comunes, los de mayor interés para los estudiantes de pregrado. Se incluyen tipos comunes de información sobre productos químicos que se pueden obtener y los rangos de concentración de analito aproximados que pueden medirse.

Espectrometría de masas (MS), involucra la generación de iones de átomos o moléculas, su separación por relación de masa a carga, y la posterior detección. Es una técnica de gran alcance, para el suministro de información cualitativa y cuantitativa sobre la composición atómica o molecular de materiales inorgánicos u orgánicos. Los avances en la generación de iones en fase gaseosa a partir de macromoléculas han dado lugar a importantes aplicaciones de la MS a los problemas en bioquímica y la biología molecular.

Técnicas espectroscópicas ópticas, implican la interacción electromagnética de la radiación con átomos o moléculas. Subcategorías generales de técnicas espectroscópicas implican técnicas donde la materia absorbe, emite o dispersa la radiación electromagnética. Además de los datos cuantitativos, información cualitativa sobre la identidad de los átomos, grupos funcionales moleculares, moléculas, y los cambios en los entornos de los enlaces moleculares se puede obtener por estas técnicas.

Técnicas analíticas nucleares y de superficie, se han agrupado en categorías propias, a pesar de algunos solapamientos con técnicas espectroscópicas ópticas. Son técnicas que implican la emisión de partículas o radiación electromagnética procedente del núcleo de un elemento, en lugar de los fenómenos electrónicos comunes en las técnicas espectroscópicas ópticas más tradicionales. Algunas técnicas de las ciencias de la superficie también son espectroscópicas en su naturaleza, pero difieren en consideraciones de muestreo y la porción de la muestra analizada. Una serie de técnicas de superficie con enfoques analíticos, como la microscopía de fuerza atómica (AFM) y microscopía de efecto túnel (STM), no implican la radiación electromagnética.

Ténicas de Separación, representan una categoría importante de técnicas instrumentales. La mayoría las muestras son mezclas complejas de átomos, iones y moléculas. Por lo tanto, los componentes individuales de la muestra deben ser separados antes de la medición. Las dos técnicas de separación más comunes son la Cromatografía y Electroforesis. Las técnicas cromatográficas implican la partición de los componentes en una muestra entre una fase que fluye “móvil” y una fase inmóvil “estacionaria”. La separación se produce debido

a las diferentes interacciones intermoleculares de los componentes de la muestra en las dos fases que da lugar a diferentes velocidades de los componentes a través de una columna que contiene la fase estacionaria. La Electroforesis implican la separación de moléculas cargadas por migración en un campo eléctrico. Ambos enfoques se aplican a las separaciones cualitativa y cuantitativamente de iones y moléculas presentes en una mezcla. Las técnicas electroforéticas son tradicionalmente asociadas con separaciones en sistemas bioquímicos. Los instrumentos utilizados en estas separaciones requieren la integración de una técnica de detección para medir los componentes separados. Numerosos métodos de detección están disponibles, a menudo empleando técnicas instrumentales comunes, tales como espectrometría de masas. La elección de un detector cromatográfico apropiado se rige por los requisitos específicos del análisis.

Técnicas Electroquímicas, comprenden otra clasificación bien amplia, en los métdos instrumentales. Estos métodos dependen de alguna erramienta para el seguimiento del proceso de transferencia de electrones hacia o desde un analito. Técnicas potenciométricas implican mediciones de potencial en base a la separación de carga en un sistema electroquímico. Técnicas electrolíticas, tales como las clasificadas como las voltamétricas, basadas en forzar que se produzca la transferencia de electrones. Las técnicas electroquímicas se utilizan para obtener información cualitativa y cuantitativa acerca de los elementos, iones y compuestos en una amplia variedad de situaciones.

Dos o más técnicas instrumentales que se muestran el la Tabla 6.2 se pueden integrar para obtener ventajas que proporcionar por separado no pueden. A menudo, técnicas de separación se acoplan a técnicas espectrometricas, como un espectrómetro de masas.Por ejemplo un cromatografo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GC-MS). Este instrumento permite la separación de compuestos volátiles de una mezcla compleja seguida inmediatamente de la detección de las masas específica de cada uno de los separados compuestos (elucidación estructural). Técnicas combinadas ciertamente no se limitan a las combinaciones similares a GC-MS. La presentación de las principales técnicas de estas características se discuten e cursos y libros avanzados de Análisis Instrumental.

Tabla 6.1 Tecnicas instrumentales comunes

		Información obtenida		concentrición de analito
		Atómico	**molecular**	
Espectoscopia de masa	**Acronimo**			
Espectrometria de masa por ionizacion electrónica	EI-MS	X	X	T
Espectrometria de masa por ionizacion química	CI-MS	X	X	T
Espectrometria de masa- bombardeo atómico rápido	FAB-MS	X	X	UT
Espectrometria de masa ion secundario	SIMS	X	X	UT
Espectrometria de masa con electrospray	ESI-MS		X	UT
Espectrometria de masa ionización por desorción de la matriz asistida por laser	MALDI-MS		X	UT
Espectrometria de masa por transformada de furrier	FT-MS		X	UT
Espectrometria de masa	ICR-MS		X	UT
espectroscopia óptica				
Espectroscopia por absorción atomica	AAS	X		UT
Espectroscopia por absorción atomica horno de grafito	GFAAS	X		UT
Espectroscopia por absorción atómica acoplado a plasma inducido	ICP-AES	X		UT
Fspectroscopia atómica de fluorescencia	AFS	X		UT
Fspectroscopia de fluorescencia por rayos X	XRF	X		UT
Espectroscopia ultravioleta- visible	UV-VIS	X	X	T
Espectroscopia de fuorescencia y fosforescencia molecular			X	UT
Espectrometria infrarroja e infrarrojo cercano	IR or NIR		X	T
Espectrometria infrarroja por transformada de fourier	FTIR		X	T
Espectroscopia Ramman			X	T
Espectroscopia por resonancia macnetica nuclear	NMR		X	T

Tabla.6.2 Tecnicas instrumentales comunes

		Información obtenida		concentrición de analito
Superficie de análisis	**Acronimo**	**Atómica**	**molecular**	
	STM	X	X	T
Microscopía de fuerza atómica	AFM	X	X	T
	AES	X	X	UT
Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X	XPS	X	X	UT
Espectroscopia electrónica por análisis quimico	ESCA		X	UT
Nuclear				
		X	X	UT
	NAA	X		UT
Tecnicas de separación				
Cromatografía de gases	GC	X	X	UT
Cromatografía liquida de alta resolución	HPLC		X	UT
Cromatografía ionica	IC	X	X	UT
cromatografía de fluído superficial	SFC		X	UT
electroforesis capilar	CE	X	X	UT
	CZE	X	X	UT
electroforesis capilar de alta resolución	HPCE		X	UT
cromatografia capilar electrocinética micelar	MECC		X	UT

Bibliografía

- Christian, G. D., & Aguilar, M. T. (1981). Química analítica. México: Limusa.
- Charlot, G., Machtinger, M., & Rosset, R. (1975). Curso de química analítica general. Toray-Masson.
- Rubinson, J. F., Rubinson, K. A., & Ortega, M. T. A. (2000). Química analítica contemporánea. Prentice Hall Hispanoamericana.
- Torrijos, R. C., Ferreira, R. A. L., & Laíño, M. D. C. C. (2002). Técnicas de separación en química analítica. Síntesis.
- Fernandez, J. M. (2013). Química Analítica Instrumental [Manual].
- Miller, J. N., & Miller, J. C. (2002). Estadística y quimiometría para química analítica (Vol. 4). Cuarta edición, Madrid: Prentice Hall.
- Charlot, G., Machtinger, M., & Rosset, R. (1975). Curso de química analítica general. Toray-Masson.
- Fernandez, J. M., Alvarez, J. I., Navarro-Blasco, I. Í., & Duran, A. (2013). Mejora del perfil profesional del químico en la enseñanza de Química Inorgánica y Analítica.
-Fernandez, J. M. (2013). Química Analítica Instrumental [Presentación].
- Di Risio, C., & D'Huicque, L. (2012). Química Analítica 2.
- Fernandez, J. M. (2013). Química General II (Manual). Parte I: Equilibrios Iónicos.
- Belarra, M. Á., Resano, M., de Zaragoza, P. U., & Docentes, T. (2011). Introducción a la química analítica. Prensas Universitarias de Zaragoza.
- Giacosa, N., Vergara, M. L., Zang, C., López, J., Galeano, R., Godoy, N., ... & Such, A. (2015). Libros de texto y Programas Analíticos de

Física en carreras de Ingeniería de la UNaM. Revista de Enseñanza de la Física, 27(2), 199-207.
- Domínguez Toribio, J. C., Díez Alcántara, E., Oliet Pala, M., Madrid Albarrán, Y. M., Alonso Rubio, M. V., Gabriel, T., ... & Escriche Fernández, M. E. (2015). Curso abierto de ayuda para la elaboración del Trabajo Fin de Grado en los Grados en Química e Ingeniería Química.
- Pickering, W. F. (2014). Química analítica moderna.
-Willard, H. H., Merritt Jr, L. L., Dean, J. A., & Settle Jr, F. A. (1988). Instrumental methods of analysis.
-Skoog, D., West, D., Holler, F. L., & Crouch, S. (2013). Fundamentals of analytical chemistry. Cengage Learning.
- Kolthoff, I. M., & Elving, P. J. (1971). TREATISE ON ANALYTICAL CHEMISTRY. PART I. THEORY AND PRACTICE. VOLUME 9.
- Fifield, F. W., & Haines, P. J. (Eds.). (2000). Environmental analytical chemistry.
- Fritz, J. S., & Schenk, G. H. (1987). Quantitative analytical chemistry.
- Busev, A. I., Tiptsova, V. G., & Ivanov, V. M. (1970). Handbook of the Analytical Chemistry of Rare Elements.
- Harvey, D. (2000). Modern analytical chemistry (Vol. 798). New York: McGraw-Hill.
- Szabadváry, F. (2013). History of Analytical Chemistry: International Series of Monographs in Analytical Chemistry. Elsevier.

Biografía

Hugo Romero

Es posgraduado del programa de Maestría en Química de la Pontificia Universidad Católica de Valparaíso , Chile. Es investigador y profesor de la Facultad de Química de la Universidad Técnica de Machala , Ecuador, donde se ha desempeñado como Director del Centro de Investigaciones Químicas y Tecnológicas y además como Director del Centro de Transferencia y Desarrollo de Tecnologías. Su línea de investigación es Electroquímica Aplicada. Ha publicado alrededor de 10 artículos en revistas de renombre como Progress in organic Coutings, Talanta , Avances en Química, Journal of Analytica lChemistry Research.

Lenys Fernández

Dra. En Química Aplicada, profesora Titular de Universidad Simón Bolívar (Caracas- Venezuela). Experiencia en liderazgo de grupos de investigación multidisciplinarios, dirección de unidades académica universitarias, así como en asesoramiento en la creación de programas de cuarto nivel en el área de Química. Investigación en Química Electroanalítica y Análisis Instrumental; enmarcada en el desarrollo de Biosensores Electroquímicos, nuevas técnicas de introducción de muestras en Espectroscopia de Absorción Atómicas para en análisis de metales pesados, métodos electroanalícos para determinación de metales, la aplicación y acoplamiento de Espectroscopia Uv-Vis,

Espectroscopia, IR, Microscopía Electrónica y Difracción de Rayos X en la caracterización molecular y superficial de la materia en el área de Electroanálisis, arbitro de revistas especializadas indexadas en el Science Citation Index. Autora de cuarenta artículos científicos, tres capítulos de libros, sesenta y seis asistencias a congresos internacionales y cinco premios por los mejores trabajos de investigación a nivel de doctoral. Experiencia de veinte un años en el ámbito científico-académico en el área mencionada

Augusto Rodríguez

Estudiante del último año de Licenciatura en Química en la Universidad Simón Bolívar, Caracas – Venezuela.

Eliot Infante Campos

Estudiante del último año de Licenciatura en Química en la Universidad Simón Bolívar, Caracas – Venezuela.

Principios Básicos de Química
Analítica Cuantitativa
Se terminó de imprimir en marzo de 2016 en la
imprenta de la UTMACH, calle Loja y 25 de Junio
(campus Machala)
Esta edición consta de 300 ejemplares.

www.utmachala.edu.ec

El programa de Reingeniería del Conocimiento en la Universidad Técnica de Machala (UTMACH) es un modelo emergente de gestión de la investigación que promueve saberes científicos con pertinencia social. Desde el Vicerrectorado Académico impulsamos la investigación colectivista, donde docentes y estudiantes se engranan en la construcción y divulgación del resultado de sus ejercicios pedagógicos, heurísticos y de vinculación social, en aras de contribuir con el fortalecimiento de nuestras ventajas comparativas y competitivas a nivel transfronterizo.

Mediante este programa estratégico la UTMACH impacta sus imaginarios respecto a la relación de la docencia con la investigación, muestra de ello es la presente obra donde se cristaliza el empoderamiento y profesionalismo de sus actores y redes al servicio de la formación crítica de profesionales de avanzada.

En la UTMACH seguimos conquistando el conocimiento a través de la investigación, por ello en cada acción emprendida ***proyectamos nuestra historia***.

Ing. Amarilis Borja Herrera, Mg. Sc.
VICERRECTORA ACADÉMICA.

ISBN: 978-9942-24-004-0

REINGENIERÍA DE LA INVESTIGACIÓN

UTMACH