

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**  
**FACULTAD DE QUIMICA**

**SUGERENCIAS PARA UN PROGRAMA DE QUIMICA  
ANALITICA EN LA CARRERA DE QUIMICO**

375

**JOSEFINA DE GYVES MARCINIAK**  
**LUZ ELENA VERA AVILA**  
**MA. ROSA FERNANDEZ ALEXANDER**

**Q U I M I C O**

**1 9 7 4**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Tesis  
1974  
M. t. 97



QUIMICA

El trabajo de esta tesis fue realizado en la Facultad de Química de la U.N.A.M. bajo la dirección del Sr. Ing. FRANCISCO BERNANDEZ NORIEGA, profesor de la asignatura de Análisis - Químico, a quien agradecemos su valiosa colaboración.

Deseamos reconocer que para la elaboración de este trabajo contamos con la colaboración decidida y desinteresada de los Sres. Drs. ALAIN LEGER y ALAIN QUERE, profesores invitados procedentes del laboratorio del Prof. G. CHARLOT en Francia, quienes han logrado, además, motivar e interesar en el campo de la Química Analítica a un grupo de jóvenes estudiantes, al cual tenemos la satisfacción de pertenecer.

Para ellos nuestra más profunda y sincera gratitud.

## I N D I C E

	PAGINA
INTRODUCCION . . . . .	1
CAPITULO PRIMERO	
Generalidades . . . . .	4
CAPITULO SEGUNDO	
Oxidantes y Reductores . . . . .	24
CAPITULO TERCERO	
Acidos y Bases . . . . .	55
CAPITULO CUARTO	
Complejos . . . . .	103
CAPITULO QUINTO	
Reacciones de Precipitación . . . . .	140
APENDICE	
Trabajos de Laboratorio . . . . .	180
BIBLIOGRAFIA . . . . .	191

I N T R O D U C C I O N

La gran similitud que presentan los vocablos Química Analítica y Análisis Químico da lugar a que frecuentemente se confundan y se emplee uno por el otro. Sin embargo, si hacemos un análisis profundo de lo que es la Química Analítica y de lo que es el Análisis Químico, encontraremos no sólo una diferencia en cuanto a concepto, sino también en su finalidad y aplicación. El Análisis Químico es por esencia pragmático, en tanto que la Química Analítica es teórico-práctica. El primero es la actividad normal del trabajo de laboratorio que, sin entrar en una esfera genuinamente científica, se desarrolla gracias a la labor de una ciencia. Es decir que, mientras que el Análisis Químico es meramente descriptivo, la Química Analítica es una ciencia racional. Debe ser una ciencia racional tanto en su estudio como en su aplicación debido a que, si bien existen hoy en día numerosos métodos de análisis, también existen hoy en día numerosos problemas cuya solución no se encuentra en libros ni revistas, por lo que el hombre debe recurrir a sus conocimientos teóricos o modificar uno de los métodos ya existentes para resolver un problema dado.

Por otro lado, el objetivo de la Química Analítica es verdaderamente amplio. De hecho, se puede decir que su fin es " el descubrimiento de un número suficiente de fenómenos físicos y químicos para determinar inequívocamente la presencia y concentración de algún componente ( elemental o molecular ) de cualquier sistema químico concebible ". Esto es que, tanto el Análisis Cualitativo como el Cuantitativo, ya sea Orgánico o Inorgánico, así como -



el perfeccionamiento de técnicas instrumentales y, la determinación y conocimiento de estructuras, forman parte de los objetivos de la Química Analítica.

La Química Analítica es de importancia indiscutible en lo que se refiere a los factores siguientes :

a.- Por la necesidad que tienen de ella otras partes de la ciencia. Es un hecho innegable que el éxito alcanzado en los recientes descubrimientos de la química creativa ( síntesis de vitaminas, esteroides, nuevos medicamentos, reacciones nucleares, etc. ) se debe al papel que han jugado los conocimientos y técnicas analíticas permitiendo aislar la sustancia y determinar su composición y, una vez conocida su estructura y composición, sintetizar dichas sustancias.

b.- Porque da, junto con una formación científica, un criterio químico al estudiante. Es decir que, además de proporcionar una serie de conocimientos teóricos básicos, le da al químico la capacidad para discernir el método que conviene más para hacer una determinación o, en caso de no existir éste, le permite elaborarlo. A su vez el estudiante se enseña a tomar en cuenta, en un análisis, factores esenciales como son : los elementos en solución para evitar posibles interferencias, la influencia de la variación del pH, la concentración de los elementos, si deben usarse disolventes diferentes al agua, etc.

Por todo lo anteriormente señalado, consideramos a la Química Analítica como una materia que debería incluirse en cualquier centro de enseñanza de química superior ya que le proporcionará al químico el necesario criterio científico y, a quienes ingresen

al campo industrial, la suficiente preparación para enfrentarse a sus problemas cotidianos.

El presente trabajo constituye una contribución exploratoria en nuestro propósito de marcar nuevas rutas en la enseñanza de la Química Analítica y, los apuntes que contiene, no pretenden haber agotado el tema ya que estamos conscientes que los mismos pueden y deben ser abundados en el futuro por otros estudiosos de la materia.

CAPITULO PRIMERO

GENERALIDADES

Tema 1. Polaridad. Compuestos Iónicos. Compuestos  
Covalentes. Solvatación.

A.- Polaridad de las moléculas.

Una molécula es polar cuando en ausencia de un campo eléctrico, el centro de acumulación de las cargas positivas está en diferente lugar que el de las cargas negativas.

En una molécula diatómica homonuclear, como la molécula de hidrógeno, la distribución de las cargas en cualquier instante puede considerarse como simétrica. Ambos núcleos tienen la misma carga positiva y, por lo tanto, en promedio atraerán igualmente a los electrones. Por otro lado, si consideramos el caso de una molécula diatómica heteronuclear, como la del ácido fluorhídrico (HF), observamos que el átomo de flúor atrae (debido a su mayor electronegatividad) con mayor fuerza a los electrones de la covalencia que el átomo de hidrógeno. Esto resulta en una desigual-distribución de carga electrónica en el enlace H - F, quedando el átomo de flúor cargado negativamente en relación al átomo de hidrógeno. Esto último también ocurre en la molécula del agua, donde los electrones comunes de las covalencias están más cerca del átomo de oxígeno (más electronegativo) que de los átomos de hidrógeno, siendo el enlace parcialmente iónico. Los átomos de oxígeno quedan con mayor nube de carga y los átomos de hidrógeno con menor nube de carga.



Quando existe una separación de cargas en la molécula, observamos la presencia de un momento dipolar permanente. En general, la presencia de un dipolo en una molécula nos indica una distribución desigual de carga alrededor de uno o más enlaces de la molécula, lo cual es debido a la desigual compartición de los electrones de enlace entre los átomos involucrados. El enlace se dice -- que está polarizado y la molécula como un todo se llama molécula-polar.

Per lo tanto, el ácido fluorhídrico, ácido clorhídrico, agua, etc. son moléculas polares y, las moléculas de hidrógeno, cloro, y nitrógeno son no polares; pero éstas últimas pueden polarizarse - ( ionizarse ) bajo la influencia de iones o moléculas polares.

#### B.- Compuestos iónicos. Influencia del solvente. Solvatación.

Los compuestos iónicos son sustancias que conducen la corriente eléctrica en solución o fundidos. El enlace iónico se forma -- por una completa transferencia de un electrón del nivel más externo del átomo que tiene una mayor tendencia a perder electrones al nivel más externo del átomo con mayor afinidad por el electrón. - Así, en el cloruro de sodio, tenemos al sodio perdiendo su electrón  $3s^1$  :

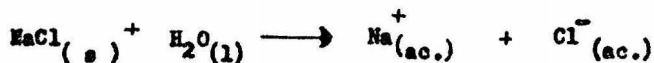


y el cloro acepta este electrón para convertirse en ion cloruro :



Estos iones formados con cargas opuestas se unen en los compuestos por fuerzas coulombianas. Al decir, cuando se tiene cloruro de sodio al estado sólido los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  se mantienen unidos únicamente por atracciones electrostáticas.

Si el cloruro de sodio se pone en contacto con un disolvente polar, tal como el agua, se observa que las moléculas del agua ejercen atracciones sobre los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  ( fenómeno de solvatación ), teniéndose el equilibrio :



Representado en la figura I-1 :

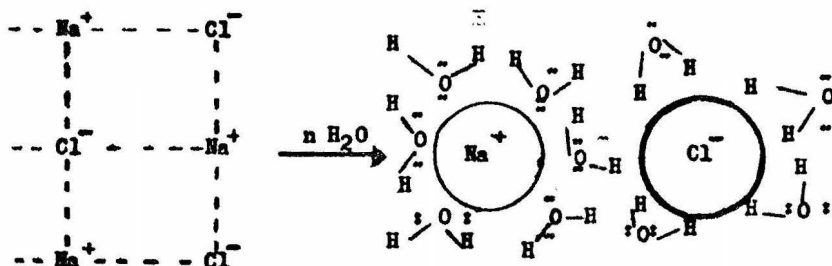


Fig. I-1. Solvatación y disociación del cloruro de sodio en solución acuosa.

O sea, que habrá una separación y solvatación de los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ , ya que el cloruro de sodio se disocia en iones en solución acuosa, siendo la solvatación necesaria para la disociación. Los iones  $\text{Na}^+(\text{ac.})$  y  $\text{Cl}^-(\text{ac.})$  se atraen, siendo la fuerza de atrac -

ción inversamente proporcional a la constante dieléctrica del medio y al cuadrado de la distancia. Como la constante dieléctrica del agua es muy alta (aproximadamente 80), la atracción de iones  $\text{Na}^+$  (ac) y  $\text{Cl}^-$  (ac) es prácticamente nula.

### C.- Compuestos covalentes.

Señalamos que los compuestos que no conducen la corriente eléctrica ni fundidos ni en solución. Comprende la mayor parte de los compuestos orgánicos y muchos inorgánicos. El enlace covalente se forma cuando los electrones de los niveles más externos de los átomos se comparten entre los átomos involucrados en la formación del enlace, es decir, cuando dos electrones, uno de cada átomo se comparten igualmente por cada átomo y no pertenece exclusivamente a uno de ellos.

El ejemplo más simple de la formación de enlace covalente es :



Un ejemplo de compuesto covalente polar es :



Para este último ejemplo podemos calcular el porcentaje de carácter iónico y de carácter covalente del enlace. Por ejemplo :

Sabiendo que la longitud de enlace de :



se obtiene que la longitud de enlace de :

H - F es 1.081 Å

El momento dipolar experimental de H - F es :

$$\mu_{\text{experimental}} : 1.91 \text{ Debye} = 1.91 \times 10^{-18} \text{ u.e.s.}$$

De la definición de momento dipolar,

$$\mu = q \times r$$

donde  $q = 4.8 \times 10^{-10} \text{ u.e.s.}$

se obtiene el momento dipolar teórico, o sea, el valor del enlace iónico puro :

$$\mu_{\text{teórico}} = 4.8 \times 10^{-10} \times 1.08 \times 10^{-8} = 5.18 \times 10^{-18} \text{ D}$$

$$\% \text{ iónico} = \frac{1.91}{5.18} \times 100 = 37 \%$$

Por lo tanto, % enlace covalente = 63 %

En los dos ejemplos anteriores para la formación del enlace covalente el par electrónico se formó por la donación de un electrón por cada átomo que toma parte en el enlace. Otro tipo de enlace covalente ocurre cuando el par de electrones es donado por uno sólo de los átomos que participan en la formación de un enlace. Este tipo de enlace se denomina enlace covalente coordinado. Generalmente, el átomo que dona el par de electrones es el que tiene un par de electrones no compartidos en su capa externa como el oxígeno y el nitrógeno en sus combinaciones. El átomo aceptor es un átomo que se encuentra deficiente de electrones. Especies de este tipo son el protón, el boro y el aluminio.

Cuando un compuesto covalente polar se pone en contacto con un



solvente polar como el agua, las moléculas polares del agua - producen una ionización más o menos fuerte del enlace. En consecuencia, una parte del compuesto puede estar disociada y o- tra no. La parte no disociada del compuesto se llama complejo. Ejemplo:



Para que se establezca el equilibrio de solvatación se - necesitan un conjunto de propiedades: polaridad de las moléculas del disolvente, carga o polaridad del compuesto disuelto, naturaleza del enlace en el compuesto solvatado ( que depende de la naturaleza de los constituyentes ) y de la constante dieléctrica del disolvente.

2.- Medidas de Concentración. Ley de Acción de Masas. Actividad.

A.- Medidas de Concentración.

Cuando dos o más sustancias se mezclan para formar una - solución, hay varias maneras cuantitativas para describir las cantidades relativas de cada componente en ella. El componente de la solución que está en exceso recibe el nombre de sol- vente y el componente o componentes en menor cantidad es el - soluto.

La unidad de concentración más simple es el por ciento en peso, definido por:

$$\% \text{ en peso de } i = \frac{W_i}{\sum_i W_i} \times 100$$

Donde  $W_i$  es el peso del componente  $i$  y  $\sum_i W_i$  es la suma de los pesos de todos los componentes de la solución.

Otra forma de expresar la concentración es la fracción - molar que se define:

$$X_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = \frac{W_i / M_i}{\sum_i (W_i / M_i)}$$

Donde:

$n_i$  = número de moles del componente  $i$

$\sum_i n_i$  = número total de moles en solución

$W_i$  = peso del componente  $i$

$M_i$  = peso molecular del componente  $i$

Nota: Obsérvese que la fracción molar es una cantidad adimensional.

Una unidad de concentración utilizada muy comunmente en el trabajo químico es la molaridad, definida como el número de moles del componente disueltas en un litro de solución. Es de notarse que ya que la masa volúmica varía con la temperatura, la molaridad, por consecuencia, varía con la temperatura lo cual causa que esta medida de concentración no sea conveniente en los casos en que se requiere gran precisión.

$$M_i = \frac{n_i}{\text{lt. de solución}}$$

A diferencia de la molaridad, la unidad de concentración llamada molalidad no varía con la temperatura por lo cual resulta más conveniente en algunas ocasiones. La molalidad se define como el número de moles de componente disueltas en un kilogramo de solvente:

$$m_i = \frac{n_i}{\text{Kg. de solvente}}$$

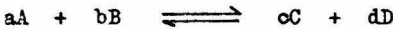
Finalmente tenemos otra unidad de concentración muy útil en química que es la normalidad, la cual se define como el número de equivalentes del componente disueltos en un litro de

solución. Recordando que el peso equivalente de un compuesto es el peso en gramos que es equivalente a ( o se combina con) 1.008 g de hidrógeno.

$$N_i = \frac{\text{número de equivalentes}}{\text{litro de solución}}$$

B.- Ley de Acción de Masas.

Consideremos el equilibrio siguiente entre gases ideales:



En donde  $P_A$ ,  $P_B$ ,  $P_C$  y  $P_D$  son las presiones parciales de los gases al equilibrio,  $\Delta H$  y  $\Delta G$  son respectivamente la variación de entalpia y la variación de energía libre de Gibbs.

De las relaciones termodinámicas tenemos en el caso de - los gases ideales que :

$$\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_P \quad \text{y} \quad \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = 0$$

de donde:

$$H = H_0 + \int_0^T C_P dx$$

La entropía como función de T y P está dada por la relación:

$$S(T,P) = \int_0^T C_P \frac{dx}{x} - R \ln P$$

Por lo tanto:

$$G = H - TS = H_0 + \int_0^T C_P dx - T \int_0^T C_P \frac{dx}{x} + RT \ln P$$

$G = G_0 + RT \ln P$  donde  $G_0$  es el conjunto de los términos - que dependen únicamente de la temperatura.

$$G_0 = H_0 + \int_0^T C_P dx - T \int_0^T C_P \frac{dx}{x}$$

Por otro lado tenemos que la variación de energía libre de la reacción está dada por:

$$\Delta G = G_{\text{segundo miembro}} - G_{\text{primer miembro}}$$

$$\Delta G = cG_{O_C} + dG_{O_D} - ( aG_{O_A} + bG_{O_B} ) + RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b}$$

y llamando  $\Delta G_o$  a:

$$cG_{O_C} + dG_{O_D} - ( aG_{O_A} + bG_{O_B} ) = \Delta G_o$$

Se obtiene:

$$\Delta G = \Delta G_o (T) + RT \ln \frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \quad (I.1)$$

y como estamos en el equilibrio,  $\Delta G = 0$  por lo que la ecuación (I.1) queda de la forma siguiente:

$$- \frac{\Delta G_o (T)}{RT} = \ln \frac{P_D^d P_C^c}{P_A^a P_B^b} \quad (I.2)$$

La ecuación (I.2) recibe el nombre de Ley de Acción de Masas. Como  $\Delta G_o$  es una constante que a una temperatura fija depende únicamente de la naturaleza de los reactivos y los productos, se deduce que la relación de las presiones parciales de los gases debe ser una constante que para una temperatura dada depende también únicamente de la naturaleza de los reactivos y productos. Es decir:

$$K (T) = \frac{P_D^d P_C^c}{P_A^a P_B^b}$$

De donde la Ley de Acción de Masas se escribe bajo su forma más conocida:

$$- \frac{\Delta G_o (T)}{RT} = \ln K (T) \quad (I.3)$$

C.- Actividad.

La Ley de Dalton de las Presiones Parciales establece - que a una temperatura dada, una solución que contiene compo- nentes volátiles ejerce una presión de vapor definida que es- la suma de las presiones de vapor de los componentes indivi- duales.

En el caso de los líquidos puros o en las disoluciones , las moléculas y los iones se interaccionan. Cuando en una so- lución dada las interacciones soluto-soluto y solvente-solven- te son idénticas a las interacciones solvente-soluto, se dice que la solución es ideal y la presión de vapor  $p_1$  sobre la so- lución ejercida por el constituyente 1, se relaciona con la- fracción molar,  $x_1$ , del constituyente según la Ley de Raoult:

$$P_1 = P_1^0 x_1$$

Donde  $P_1^0$  es la presión de vapor del componente 1 puro a la -- temperatura dada. En el caso de las soluciones ideales, esta- relación se cumple para todo el intervalo de fracción molar - ( $0 \leq x_1 \leq 1$ ). El potencial químico de cada componente en di- cha mezcla está dado por:

$$\mu_{i, \text{sol.}} = \mu_{i, \text{vapor}} = \mu_i^0 + RT \ln P_1^0 + RT \ln x_1$$

$$\mu_1 = C + RT \ln x_1 \quad \text{donde } C = \text{constante}$$

Algunos ejemplos de mezclas binarias que siguen este comporta- miento son: benceno-tolueno, bromuro de etileno-cloruro de e- tileno y en general todas aquellas mezclas en las cuales las- estructuras moleculares de los componentes son muy similares.

En el caso de las soluciones diluidas del soluto (2) en- el solvente (1) ( $x_2 \ll x_1 \approx 1$ ), la presión parcial del solu- to obedece la Ley de Henry:

$$P_2 = k_2 x_2$$

mientras que el solvente se comporta como un líquido puro o - solución ideal y obedece la Ley de Raoult. El potencial quí-

mico del soluto en una solución diluida es:

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln k_2 + RT \ln x_2$$

$$\mu_2 = C' + RT \ln x_2 \quad \text{donde } C' = \text{constante (diferente de } C)$$

En los dos casos anteriores, el potencial químico se relaciona con la fracción molar de una manera simple. Pero existe también el caso de las soluciones no ideales y concentradas, en las cuales el soluto no obedece ni la Ley de Henry, ni la Ley de Raoult y su presión parcial es una función muy complicada de su fracción molar que se determina experimentalmente para cada concentración. Por consecuencia, el potencial químico  $\mu_2$  se vuelve también una función complicada de  $x_2$ .

Debido a lo anterior, se introduce para cada estado de referencia (solución ideal o solución diluida) una nueva cantidad llamada actividad. Con respecto a la Ley de Henry, la actividad del componente 2 corresponde a la fracción molar ideal  $a_2$  para la cual la presión de vapor,  $p_2$ , de dicho componente obedece la relación de Henry en todo el rango de concentración:

$$p_2 = k_2 a_2$$
$$\mu_2 = C' + RT \ln a_2$$

Respecto a la Ley de Raoult, la actividad del componente 2 es la fracción molar ideal  $a_2'$  en la cual la presión de vapor  $p_2$  de dicho componente obedece la Ley de Raoult en todo el intervalo de concentración:

$$p_2 = p_2^0 a_2'$$
$$\mu_2 = C + RT \ln a_2'$$

Esta noción de actividad con respecto a ambos estados de referencia se aclara en las gráficas de las figuras (I.2) y (I.3). En las dos gráficas se distinguen tres regiones: La región A que corresponde al caso en que  $x_2 < x_1 \cong 1$ . En-

esta región el soluto obedece la Ley de Henry.

La región C que corresponde al caso en que  $x_2 \approx 1$ , o sea que 2 se comporta como solución ideal y obedece la Ley de Raoult. La región B corresponde a una solución concentrada no ideal - donde al componente 2 le corresponde una fracción molar  $a_2$  - (gráfica I.2) o  $a_2'$  (figura I.3), diferentes de su fracción molar real  $x_2$ , para las cuales obedece las leyes de Henry y Raoult respectivamente .

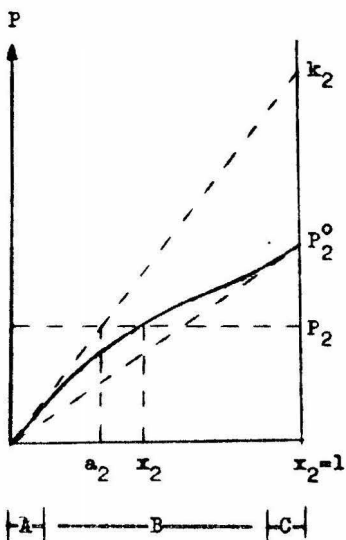


Fig. (I.2). Estado de referencia: solución diluida.

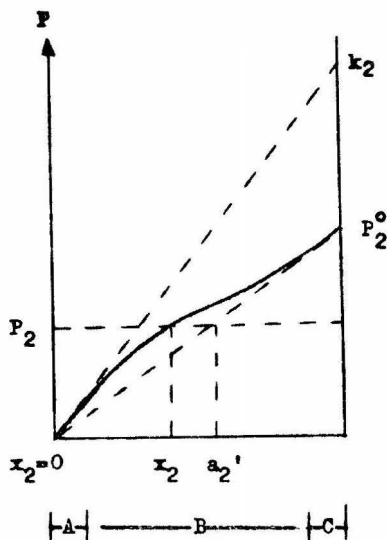


Fig. (I.3). Estado de referencia: solución ideal.

Para medir las desviaciones del comportamiento del componente 2 con respecto a las leyes de Henry y de Raoult se introducen los coeficientes de actividad  $f_2$  y  $f_2'$  respectivamente, cuya definición es la siguiente:

$$f_2 = \frac{a_2}{x_2}$$

$$f_2' = \frac{a_2'}{x_2}$$

Cuando  $x_2 \approx 0$  (solución infinitamente diluida),  $a_2 \rightarrow x_2$  y

el componente 2 se comporta idealmente respecto a la Ley de Henry por lo que  $f_2 \rightarrow 1$ . Cuando  $x_2 \rightarrow 1$  (constituyente 2 pure),  $a_2' \rightarrow x_2$  y el constituyente 2 se comporta idealmente respecto a la Ley de Raoult, de manera que  $f_2' \rightarrow 1$ .

Los coeficientes de actividad respecto a ambos estados de referencia son cantidades adimensionales y su valor cambia si se usa otra unidad de concentración diferente de la fracción molar.

De las leyes de Raoult y Henry se puede obtener el valor de la relación entre los dos tipos de actividades:

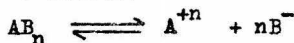
$$a_1' = \frac{P_1}{P_1^0} \qquad a_1 = \frac{P_1}{k_1}$$

$$\frac{a_1}{a_1'} = \frac{P_1^0}{k_1}$$

Los coeficientes de actividad son cantidades que se obtienen de curvas experimentales, como las de las figuras (I.2) y (I.3) para todo el intervalo de  $x_1$ .

El valor de  $f_1$  (estado de referencia: constituyente diluido), se puede obtener por la Teoría de Debye-Hückel pero solo dentro de ciertos límites de concentración.

Para el caso de un electrolito que se disocia en sus iones al estar en solución:



El potencial químico de dicha solución puede expresarse ya sea en función de la actividad del soluto  $AB_n$ :

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a_{AB_n}$$

donde  $a_{AB_n}$  es la actividad del soluto global  $AB_n$

o bien, como la suma de los potenciales químicos de los iones  $A^{+n}$  y  $B^{-}$



$$\mu_{A^{+n}} = \mu_{A^{+n}}^{\circ} + RT \ln [A^{+n}]$$

$$\mu_{B^{-}} = n \mu_{B^{-}}^{\circ} + RT \ln [B^{-}]^n$$

Siendo  $[A^{+n}]$  y  $[B^{-}]$  las actividades de los iones en solución. Entonces:

$$\mu = \mu_{A^{+n}} + n \mu_{B^{-}} = \mu_{A^{+n}}^{\circ} + RT \ln [A^{+n}] + n (\mu_{B^{-}}^{\circ} + RT \ln [B^{-}])$$

Puesto que el potencial químico de la solución es el mismo expresado de una u otra forma, se deduce:

$$\mu^{\circ} = \mu_{A^{+n}}^{\circ} + n \mu_{B^{-}}^{\circ}$$

$$a_{AB_n} = [A^{+n}] [B^{-}]^n$$

El valor de los coeficientes de actividad individuales -

$f_{A^{+n}}$  y  $f_{B^{-}}$  puedan obtenerse por medio de la Teoría de-

Debye-Hückel cuya demostración no se hará en este curso, limitándonos únicamente a los resultados que se obtienen de ella y que se dan a continuación.

a.- Cálculo de los Coeficientes de Actividad.

Se tomará como estado de referencia el constituyente infinitamente diluido.

Un coeficiente de actividad individual tiene el mismo valor para todas las soluciones diluidas que tengan la misma fuerza iónica. El valor de dicha fuerza iónica se calcula de la manera siguiente:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1} c_i z_i^2 = \frac{1}{2} (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + c_3 z_3^2 + \dots)$$

donde:

I = fuerza iónica de la solución

c = concentración molar iónica

z = carga iónica

En el cálculo del coeficiente de actividad individual, - se tienen tres casos dependiendo del valor de la fuerza iónica  $I$ . Cuando  $I \leq 0.02$ , el coeficiente de actividad se calcula por la relación:

$$-\log \gamma_i = A z_i^2 \sqrt{I}$$

siendo A una constante cuyo valor es 0.5 en el agua a 20°C  
 $\frac{2}{n}$  Para  $0.02 < I < 0.2$ , la relación utilizada es:

$$-\log \gamma_i = \frac{0.5 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + a \times 0.33 \times 10^8 \sqrt{I}}$$

en donde a es el radio medio del ion solvatado, el cual difiere poco de  $3 \times 10^{-8}$  cm. por lo cual la expresión anterior se reduce a:

$$-\log \gamma_i = \frac{0.5 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

$\frac{3}{n}$  Si  $I \geq 2$ , lo cual corresponde a un medio más concentrado, la relación que se utiliza es:

$$-\log \gamma_i = \frac{0.5 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + B \times I$$

Donde B es un factor experimental que varía con la naturaleza de los iones

Los coeficientes de actividad individuales en general - pasan por un mínimo y luego crecen gradualmente, excediendo - en algunos casos el valor de uno (particularmente en la región de concentración de uno a cuatro molar). (Figura I.4).

En el caso de las moléculas no disociadas en solución, por ejemplo  $\text{NH}_3$ , el coeficiente de actividad no difiere apreciablemente de la unidad cuando su concentración es inferior a - uno molar y entonces se pueden confundir actividades y concentraciones.

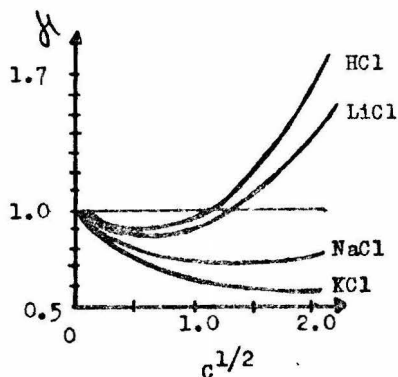
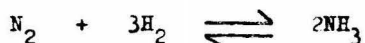


Figura (I.4). Variación de  $\gamma$  en función de la concentración

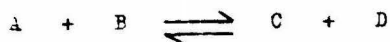
3. Equilibrio Químico. Teoría de Disociación Total. Teoría - de Debye - Huckel - Onssager.

A.- Equilibrio Químico.

De todos es conocido que muchos cambios químicos pueden ocurrir en cualquiera de dos direcciones, esto es, son reversibles. Por ejemplo el amoniaco se puede sintetizar a partir de sus elementos, sin embargo, puede descomponerse de nuevo - en ellos a altas temperaturas. Estos hechos se representan en la ecuación:



Para considerar las consecuencias de la reversibilidad de una reacción, sin limitarnos por el momento a sustancias - específicas, pensemos en la reacción entre dos sustancias A y B que forman otras dos sustancias C y D y supongamos que C y D son capaces de reaccionar para dar A y B lo cual se representa por la ecuación:



en donde por convención se llama a A y a B reactivos y a C y D productos.

Reflexionando un poco, se ve que la reacción no podría proceder completamente en cualquiera de las dos direcciones, debemos esperar que el sistema alcance el equilibrio en algún punto intermedio (el mismo en ambos casos) en el cual las cuatro sustancias estarán aún presentes.

B.- Teoría de la Atracción Interiónica de Debye, Huckel y - Onssager.

Existen sustancias que en solución acuosa conducen la corriente eléctrica y otras que no. Las que conducen la corriente eléctrica se denominan electrolitos y a su vez se clasifican en: fuertes (buenos conductores) como el ácido clorhídrico y la sosa y débiles (malos conductores) como el ácido acético y el hidróxido de amonio. A las que no conducen la corriente eléctrica se les denomina no electrolitos, como ejemplo se tienen soluciones acuosas de azúcar o etanol.

En 1887 Arrhenius postuló la teoría de la disociación electrolítica que establecía que los electrolitos en solución se disocian en partículas cargadas eléctricamente llamadas iones.

La transferencia electrónica en solución se debe a migración iónica positiva y negativa hacia los electrodos de carga contraria, involucrando también transmisión de materia.

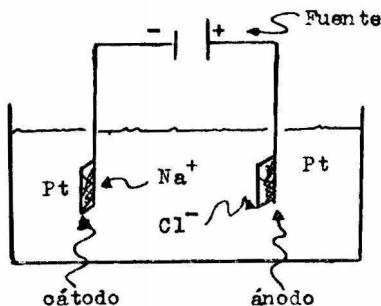


Figura (I.5)

Las soluciones electrolíticas obedecen la ley de Ohm - para referir la habilidad de la solución para conducir la corriente eléctrica. Esta habilidad se denomina conductividad y es igual al inverso de la resistencia:

$$L = \frac{I}{R} = \frac{I}{E}$$

en donde:

L = conductividad.

R = resistencia.

I = intensidad de corriente para la solución.

E = fuerza electromotriz aplicada entre los electrodos o potencial.

La resistencia es directamente proporcional a la distancia que separa los electrodos e inversamente proporcional al área de estos:

$$R = \frac{\rho l}{a}$$

en donde:

l = distancia entre los electrodos (cm)

a = área de los electrodos (cm<sup>2</sup>)

$\rho$  = resistencia específica o sea la resistencia de una solución medida en ohms entre dos electrodos cuya área es un cm<sup>2</sup> y que están a un cm de separación.

Entonces, la conductividad específica será:

$$K = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \left( \frac{l}{a} \right)$$

Sustituyendo nos queda, la conductividad:

$$L = \frac{Ka}{\rho} = \frac{1}{R}$$

que depende de la naturaleza de la solución y de las dimensiones de la celda.

La conductividad específica de un electrolito completamente disociado varía con la concentración, debido a que hay mas o menos iones por unidad de volumen. Para estandarizar el número de iones se define la conductividad equivalente. ( $\Lambda$ ).

$$\Lambda = K v$$

En donde  $v$  es igual a los ml de solución que contienen un equivalente de soluto.

Llamando  $N$  a la normalidad de la solución:

$$\Lambda = \frac{1000 K}{N}$$

Los electrolitos fuertes tienen valores de conductividad elevados a altas concentraciones y la conductividad equivalente aumenta poco con la dilución; en una gráfica de conductividad contra raíz cuadrada de la normalidad se observan tendencias de linealidad recta que pueden extrapolarse a cero de concentración, o sea, a dilución infinita. A esta conductividad se le denomina conductividad equivalente límite ( $\Lambda_0$ ).

Los electrolitos débiles tienen valores bajos de conductividad equivalente a gran concentración y muy altos en pequeñas concentraciones y por lo tanto no se puede extrapolar a cero fácilmente.

El aumento de conductividad para electrolitos débiles es explicable si se considera que sus moléculas no están completamente disociadas, pero en soluciones diluidas aumenta el grado de disociación y por lo tanto aumenta la conductividad. Esta razón no puede explicar el aumento de la conductividad en electrolitos fuertes, ya que estos si están completamente disociados.

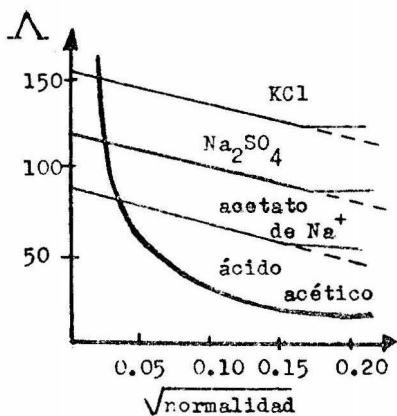


Fig. ( 1.6)

Para electrolitos fuertes  
la ecuación de la curva es:

$$\Lambda = \Lambda_o - k c$$

Donde:

$c$  = concentración,

$k$  = cte. característica para cada electrolito.

$\Lambda_o$  = Conductividad límite a dilución infinita.

La interpretación iónica de la ecuación anterior se dió en 1920 por Debye, Huckel y Onsager, considerando las interacciones iónicas y sus efectos en la conductancia equivalente.

En soluciones diluidas de electrolitos fuertes, los iones:

- a. están solvatados.
- b. tienen un movimiento desordenado (Movimiento Browniano) al que se debe la energía de la solución, que es debido a colisiones con las moléculas de agua.
- c. Experimentan interacciones electrostáticas entre ellos.

Un ión positivo estará rodeado por mas iones negativos que positivos y viceversa; esto crea orden (el orden que crean las interacciones de Coulomb es menor al desorden producido por energía térmica). O sea que cada ion en la solución se rodea de una atmósfera de iones de carga opuesta a la de este.

CAPITULO SEGUNDO

OXIDANTES Y REDUCTORES



## Tema 1. Grado de Oxidación.

Por conveniencia, para indicar la naturaleza eléctrica de un átomo en un compuesto químico o de un ion, se debe definir el término número de oxidación. El número de oxidación de un elemento en una especie química es la carga que tiene un átomo cuando se aplican las siguientes reglas generales :

1.- Átomos en su forma elemental tienen un número de oxidación igual a cero. Cada átomo en  $H_2$  ,  $P_4$  ,  $F_2$  ,  $S_8$  y  $O_2$  tiene un número de oxidación igual a cero.

2.- Iones monoatómicos tienen un número de oxidación igual a la carga en el ion. El número de oxidación de  $Fe^{2+}$  es de  $2+$  y de  $O^{2-}$  es  $2-$ .

3.- En compuestos que contienen oxígeno, el átomo de oxígeno tiene un número de oxidación de  $-2$ , excepto en  $H_2O_2$  y  $OF_2$  , en donde el oxígeno tiene número de oxidación de  $-1$  y  $+2$ , respectivamente.

4.- En compuestos que contienen hidrógeno, el átomo de hidrógeno tiene número de oxidación de  $+1$ , excepto en los hidruros como  $LiH$  y  $MgH_2$  en donde tiene número de oxidación de  $-1$ .

Los números de oxidación de azufre en  $H_2S$ ,  $SO_2$  y  $SO_4^{2-}$  son  $-2$ ,  $+4$  y  $+6$ , respectivamente. Dos reglas adicionales nos permiten escribir la fórmula química de un compuesto o de un ion poliatómico cuando se conocen los números de oxidación de los constituyentes.

5.- La suma de los números de oxidación ( positivos y negativos ) de un compuesto es cero.

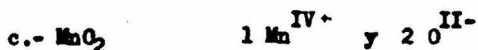
6.- En un ion poliatómico, la suma de los números de oxidación -- positivos y negativos es igual a la carga del ion. En  $AlPO_4$  el aluminio, fósforo y oxígeno tienen número de oxidación de +3,+5, y -2, respectivamente. El ion fosfato debe tener entonces una -- carga de -3 y consiste de un fósforo y cuatro átomos de oxígeno , pues :

$$+5 + ( -8 ) = -3$$

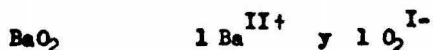
En forma general, se dice que el número o grado de oxidación - de un elemento en un compuesto es un número que caracteriza la - forma en que se romperán los enlaces en el curso de las reacciones ( exceptuando las de óxido- reducción ), es decir, representa la- carga que tomaría el átomo si todos los enlaces estuvieran rotos. Debido a que en química inorgánica los enlaces en un compuesto - determinado se rompen siempre de una misma forma, el número o - grado de oxidación resulta una propiedad muy útil para deducir al- gunas reacciones y predecir otras.

En una forma sencilla se puede decir, que un elemento tiene -- grado de oxidación  $N+$  cuando el ion simple correspondiente lleva la carga  $n+$  , es decir, cuando el elemento a perdido  $n$  electro- nes. Tiene grado de oxidación  $N-$  , si ha tomado  $n$  electrones. - Tiene grado de oxidación cero en forma de elemento. A continua - ción se dan algunos ejemplos de grado de oxidación :

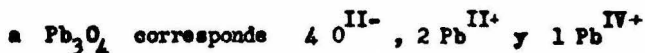




pero en  $BaO_2$  las propiedades nos indican :



d.- Cuando hay varios átomos del mismo elemento, puede que sea necesario asignar diferentes grados de oxidación, así :



## 2.- Reacciones de Oxido-reducción. Químicas y Electroquímicas.

Una vez visto el concepto de grado de oxidación, podemos dar - definiciones generales para los términos oxidación y reducción. - La oxidación puede definirse simplemente como el cambio químico- en el cual un elemento pasa de un menor estado de oxidación a uno mayor, es decir, que la oxidación corresponde a un aumento del gr grado de oxidación. Ejemplo :



La reducción es inversa a la oxidación; es el cambio químico - en el cual el elemento pasa de un estado mayor de oxidación a uno menor, es decir, que el grado de oxidación disminuye. Ejemplo :



Por otra parte, tenemos que los agentes oxidantes son cuerpos- capaces de fijar electrones y los agentes reductores son capaces- de cederlos. La relación que define los oxidantes y los reducto- res es la siguiente :



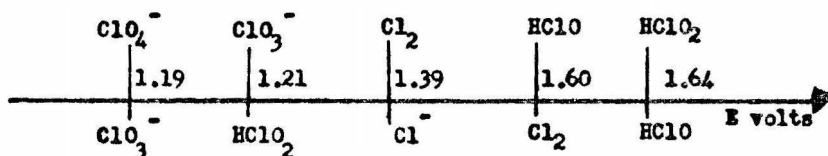
Definiéndose así un par óxido-reductor.

A continuación se da una tabla que nos define los términos empleados en óxido-reducción :

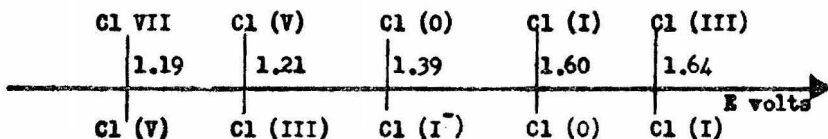
TERMINO	CAMBIO DEL NUMERO DE OXIDACION	CAMBIO DE ELECTRONES
Oxidación	Aumento	Pérdida de electrones
Reducción	Disminución	Ganancia de electrones
Agente oxidante	Disminución	Fija electrones
Agente reductor	Aumento	Cede electrones
Sustancia oxidada	Aumento máximo	Pérdida de electrones
Sustancia reducida	Disminución máxima	Ganancia de electrones

NOTA.- Debe tenerse en cuenta que siempre que ocurre una oxidación, ocurre una reducción.

En el caso del cambio de número de oxidación, se hace la aclaración, de que para la sustancia oxidada o reducida debe tomarse aquélla que presente el máximo aumento o disminución en su número de oxidación en la reacción considerada, ya que existen sustancias que presentan diferentes estados de oxidación y debido a esto pueden actuar como oxidantes o como reductores. Estas sustancias reciben el nombre de anfólitos. Como ejemplo citamos el caso de los sistemas del cloro.



es decir :



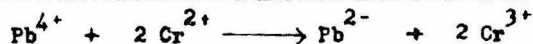
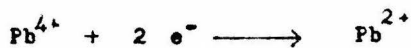
**Reacciones de óxido-reducción**

**a.- Reacciones químicas.**

Para que un oxidante pueda fijar electrones es necesario que coexista un reductor capaz de cederlos, es decir, siempre que hay una reacción de oxidación se presenta otra de reducción ( las reacciones de óxido reducción son simultáneas ). Si se tiene el oxidante  $\text{Ox}_1$  que reacciona con un reductor  $\text{Red}_2$  , se tienen los dos sistemas óxido-reductores siguientes :



Ejemplo.-



La consideración del número de electrones intercambiados permite determinar los coeficientes de la reacción.

### b.- Reacciones electroquímicas.

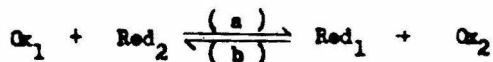
Otro fenómeno en el cual se observa una transferencia de electrones es la electrólisis. La electrólisis se lleva a cabo con dos electrodos en los cuales se intercambia el mismo número de electrones, habiendo en el ánodo ( electrodo positivo ) una oxidación y en el cátodo ( electrodo negativo ) una reducción :



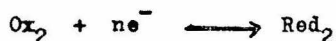
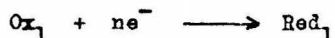
### 3.- Estudio de La Posibilidad de que se Efectúe una Reacción de Oxido-Reducción.

#### A.- Tipos de oxidantes y reductores.

Consideremos la siguiente reacción de óxido-reducción:



Tendremos el problema de saber si la reacción se desplaza en el sentido ( a ) o en el sentido ( b ). Si el equilibrio está desplazado hacia la derecha significa que  $\text{Ox}_1$  oxida a  $\text{Red}_2$  y que  $\text{Ox}_2$  no puede oxidar a  $\text{Red}_1$ , es decir, que  $\text{Ox}_1$  es más fuerte que  $\text{Ox}_2$ . De igual forma se puede decir que  $\text{Red}_2$  reduce a  $\text{Ox}_2$  y que  $\text{Red}_1$  no reduce a  $\text{Ox}_2$ , es decir  $\text{Red}_2$  es un reductor más fuerte que  $\text{Red}_1$ . En los sistemas óxido-reductores :



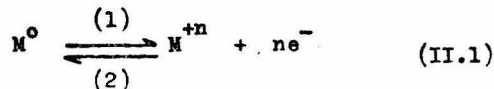
se observa que al oxidante más fuerte le corresponde el reductor más débil y recíprocamente.

Antes de continuar con el estudio de la fuerza de los oxidantes y reductores es necesario efectuar un estudio breve sobre potenciales de electrodo y pilas.

### B.- Consideraciones teórico-prácticas.

#### a.- Ecuación de Nernst. Potencial de electrodo.

Cuando se sumerge un metal M de valencia n en una solución de sus sales, se establece una diferencia de potencial metal-solución que puede explicarse suponiendo que el metal es capaz de emitir iones positivos  $M^{+n}$  con lo cual quedarán libres electrones que dejan al metal cargado negativamente. Independientemente de la explicación que quiera darse a este fenómeno, podemos afirmar que se establece un equilibrio del tipo:



Al fijarse el equilibrio, la diferencia de potencial entre la barra y la solución, recibe el nombre de potencial de electrodo E.

A la variación de energía libre  $\Delta G$ , que resulta del paso de un átomo gramo del metal al estado iónico en solución, (solución en la cual los iones  $M^{+n}$  están presentes a la actividad  $M^{+n}$ ), se le llama energía libre de ionización; depende de la actividad de los iones  $M^{+n}$  en solución y está en relación simple con la diferencia de potencial E que se establece entre el metal y la solución. Puesto que  $-\Delta G$  es igual al trabajo eléctrico, tendremos que para un átomo gramo que pasa del estado metálico al estado iónico:

$$-\Delta G = nFE$$

Donde:

n = valencia del metal o número de equivalentes químicos

F = un faraday = 96500 coul/equivalente

E = diferencia de potencial metal-solución o potencial de electrodo.

En una reacción química como la siguiente:



el cambio de energía libre está dado por:

$$\Delta G = \Delta G_0 + 2.3 RT \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

donde  $\Delta G_0$ , el cambio de energía libre estándar, es el cambio de energía libre cuando todos los reactivos y productos están en sus estados estándar (actividad igual a uno). Las cantidades en paréntesis cuadrados son actividades, R es la constante de los gases ( 8.314 joules/grado mol ) y T es la temperatura absoluta.

Como ya vimos, el cambio de energía libre puede expresarse también como:

$$\Delta G = - nFE$$

y si todos los reactivos y productos están en su estado estándar, tendremos:

$$\Delta G_0 = - nFE^0$$

y por lo tanto:

$$- nFE = - nFE^0 + 2.3 RT \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$$E = E^0 - \frac{2.3 RT}{nF} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad ( \text{II. 2} )$$



y para una temperatura de 298°K tenemos:

$$E = E^{\circ} - \frac{0.059}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

La ecuación (II.2) se conoce como la Ecuación de Nernst y nos expresa la relación entre el potencial de un electrodo-metal-ion metálico y la actividad del ion metálico en la solución.

En el equilibrio  $\Delta G = 0$ ,  $E = 0$  y la cantidad logarítmica es la constante de equilibrio. Así tenemos que:

$$\Delta G_{\circ} = -2.3 RT \log K$$

$$\text{y: } E^{\circ} = \frac{0.059}{n} \log K \quad \text{a } 298^{\circ}\text{K}$$

De la discusión anterior es fácil observar que el potencial de electrodo dependerá de la actividad de los iones metálicos en la solución y del metal de la barra o electrodo.

En realidad, la emisión de iones es débil debido al campo eléctrico antagonico que se establece rápidamente y se opone a la emisión, por lo que el electrodo permanece prácticamente inalterado.

El potencial de electrodo para cualquier actividad de los iones  $M^{+n}$  se puede calcular por medio de la ecuación de Nernst si se conoce el potencial estándar de electrodo (para el metal de que se trate), es decir, el potencial de electrodo cuando la solución en que éste está sumergido tiene una actividad unitaria de los iones  $M^{+n}$  y sabiendo que por convención, la actividad de  $M^{\circ}$  es igual a uno.

$$E = E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log M^{+n}$$

Para determinar prácticamente el potencial de electrodo de un metal sumergido en una solución de sus iones se requiere

re otro electrodo en su correspondiente solución para el cual el potencial sea conocido. Estos dos electrodos pueden entonces ser combinados para formar una celda cuya fem (fuerza electromotriz) puede medirse directamente (mediante un potenciómetro, por ejemplo). Puesto que la fem de la celda es la diferencia algebraica entre los dos potenciales de electrodo, puede entonces calcularse el valor del potencial desconocido.

b.- Electrodo de Hidrógeno.

En la práctica, el electrodo estándar usado como electrodo de referencia es el electrodo normal de hidrógeno.- Este electrodo consiste en una placa metálica de platino platinado sumergida en una solución de HCl con una actividad unitaria de iones  $H^+$ . Constantemente se le hace burbujear hidrógeno gaseoso a la presión de una atmósfera (en relación al nivel del mar). Este electrodo posee un potencial definido, igual a cero a todas las temperaturas (por convenio).

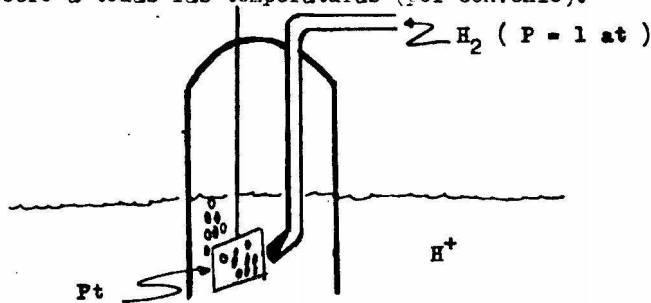


Figura (II.1)

El electrodo de hidrógeno se conecta con la solución que contiene el electrodo metálico de potencial desconocido generalmente por medio de un puente salino (tubo empacado con asbesto o agar-agar a una concentración conocida, por ejemplo - 3%, en una solución de KCl, al 10% por ejemplo). El puente salino conecta eléctricamente las dos medias celdas sin contribuir apreciablemente al potencial de la celda constituida.

A menudo se utilizan por conveniencia de manipulación otros electrodos de referencia, particularmente el electrodo -

de calomel y el electrodo de plata-cloruro de plata cuyo potencial ha sido determinado por referencia directa al electrodo normal de hidrógeno.

Un potencial estandar de electrodo de un elemento puede definirse como la fem producida cuando una media celda constituida por el elemento sumergido en una solución con actividad unitaria de sus iones ( en una de sus formas de oxidación), es acoplada con un electrodo estándar de hidrógeno.

Algunos potenciales estándar de electrodo a 25°C son los siguientes:

Electrodo	Reacción de media celda	E°(volt)
Li <sup>+</sup> /Li <sup>0</sup>	Li <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Li <sup>0</sup>	- 3.045
Zn <sup>2+</sup> /Zn <sup>0</sup>	Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Zn <sup>0</sup>	- 0.763
Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>0</sup>	Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Fe <sup>0</sup>	- 0.440
Pt/H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> /H <sub>2</sub>	2H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ H <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O	0.000
electrodo saturado de calomel	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> + e <sup>-</sup> ⇌ 2Hg <sup>0</sup> + 2Cl <sup>-</sup>	+ 0.245
electrodo normal de calomel	( idem )	+ 0.280
Cu <sup>2+</sup> /Cu <sup>0</sup>	Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ⇌ Cu <sup>0</sup>	+ 0.337
Ag <sup>+</sup> /Ag <sup>0</sup>	Ag <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Ag <sup>0</sup>	+ 0.799
Pt/Ce <sup>+4</sup> /Ce <sup>+3</sup>	Ce <sup>+4</sup> + e <sup>-</sup> ⇌ Ce <sup>+3</sup>	+ 1.61

La serie electroquímica de los metales se obtiene cuando se les ordena en función de su potencial estándar de electrodo. Entre más negativo es el valor del potencial, mayor es la

tendencia del metal a pasar al estado iónico, es decir, mayor es su facilidad de perder electrones y por consecuencia es mayor su poder reductor. Es por ello que un metal con un potencial más negativo desplazará a cualquier otro metal abajo de él en la serie, de las soluciones de sus sales.

#### 4.- Celdas de Concentración

Los potenciales de electrodo varían con la concentración los iones en solución, de ahí que al poner en contacto (con un puente salino, por ejemplo) dos medias celdas formadas por electrodos del mismo metal, pero sumergidos en soluciones con diferente concentración de los iones metálicos, se puede constituir una celda. Dicha celda recibe el nombre de celda de - concentración.

La fem de la celda será igual a la diferencia algebraica de los dos potenciales de electrodo. El cálculo es el siguiente:

$$E_{\text{celda}} = E_1 - E_2$$

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln C_1 - E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln C_2 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_1}{C_2}$$

Siendo  $C_1 > C_2$

(Se hace la aproximación de trabajar con concentraciones en vez de actividades).

Las celdas de concentración pueden ser aplicadas para conocer la concentración de un metal en una disolución, para la determinación de la solubilidad de sales poco solubles, etc.. Incluso la medida del pH con un potenciómetro con escala de - pH, utiliza el principio de las celdas de concentración.

#### 5.- Cálculo de la FEM de una Pila.

Una pila o celda puede definirse como la concepción fisica de un sistema de óxido-reducción. Está formada por dos medias celdas en contacto por medio de una membrana porosa, o - bien, por medio de un puente salino. En una de las medias cel

das se realiza el proceso de oxidación y en la otra el de reducción, estos procesos ocasionan que entre ambos electrodos se genere una fuerza electromotriz (diferencia de potencial) de la celda. El valor de dicha fem está dado por:

$$E = E_{\text{red}} - E_{\text{ox}}$$

(Por convención, E se considera positivo cuando se utiliza esta forma de la ecuación). Los potenciales de electrodo en cada media celda están dados por la ecuación de Nernst.

Estrictamente existe otro factor que debe tomarse en cuenta para el cálculo de la fem, este factor es la caída de potencial debida al sistema de unión entre las medias celdas. Esto es debido a que, por ejemplo, en un puente salino, se pueden manifestar fenómenos de difusión asimétrica de los iones. Esta caída de potencial, estrictamente no puede ignorarse a menos que el contenido iónico y el solvente en ambas medias celdas sean muy semejantes. Por lo tanto la fem de una celda estará dada por:

$$E = E_{\text{red}} - E_{\text{ox}} + E_L$$

$E_L$  = potencial de unión entre las medias celdas. Menor a 20 milivolts, generalmente.

## 6.- Pilas de Oxido-Reducción. Potenciales Normales.

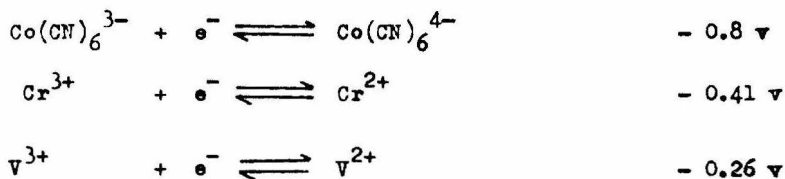
Consideremos dos diferentes sistemas redox (sistemas que contienen un oxidante y su producto de reducción correspondiente), ambos sistemas están separados por una membrana porosa que impide la mezcla de las soluciones pero que deja pasar la corriente eléctrica. Si se sumergen electrodos inatacables (por ejemplo de platino) en estas disoluciones, cada uno tomará un potencial de equilibrio  $E_a$  y  $E_b$ . Si suponemos que  $E_a \neq E_b$ , al poner en contacto los dos electrodos, es decir, al cerrar externamente el circuito, cesará de haber equilibrio y

el sistema cuyo potencial es menor, cederá electrones a su correspondiente electrodo dando lugar en este sistema a una oxidación, mientras que en el otro sistema se efectuará una reducción, continuando estos procesos hasta que los potenciales se igualen, es decir, hasta que se establezca un nuevo equilibrio en el cual  $E_a = E_b$ . Este conjunto de dos sistemas redox, con potenciales diferentes, puestos en contacto, constituyen una pila de óxido-reducción.

De lo anterior, se puede establecer que la magnitud del potencial será una medida del poder oxidante o reductor del sistema, esto es, la magnitud del potencial nos permite determinar la fuerza de los agentes oxidantes y la de los reductores. En base a esto, regresaremos al estudio de la fuerza de los agentes oxidantes y de los reductores, anteriormente iniciado (Capítulo II, tema 3, inciso A).

Para obtener valores comparativos de la fuerza de los agentes oxidantes y de los agentes reductores, es necesario, como en el caso de los potenciales de electrodo de los metales, medir bajo condiciones experimentales estándar, la diferencia de potencial entre el platino y la solución en relación a una referencia estándar. El estándar primario es el electrodo estándar, normal o molar de hidrógeno, cuyo potencial se considera igual a cero. Las condiciones experimentales, nomales o estándar, para un sistema redox, son aquellas en las cuales la razón de las concentraciones del oxidante al reductor es igual a la unidad. El potencial medido en esta forma se llama Potencial de Oxidación Normal. Una selección de ellos se da en la siguiente tabla:

Algunos potenciales normales de sistemas sencillos en disolución acuosa.



$\text{Cu}^{2+}$	$+ e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	+ 0.15 v
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$+ e^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	+ 0.36 v
$\text{MnO}_4^+$	$+ e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$	+ 0.6 v
$\text{I}_2$	$+ 2e^- \rightleftharpoons 2 \text{I}^-$	+ 0.62 v
$\text{Fe}^{3+}$	$+ e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+ 0.77 v
$2\text{Hg}^{2+}$	$+ 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$	+ 0.91 v
$\text{Br}_2$	$+ 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+ 1.09 v
$\text{Tl}^{3+}$	$+ 2e^- \rightleftharpoons \text{Tl}^+$	+ 1.28 v
$\text{Cl}_2$	$+ 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+ 1.41 v
$\text{Ce}^{4+}$	$+ e^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	+ 1.70 v
$\text{Pb}^{4+}$	$+ 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}$	+ 1.80 v
$\text{Co}^{3+}$	$+ e^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	+ 1.80 v
$\text{Ag}^{2+}$	$+ e^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+$	+ 2.00 v
$\text{F}_2$	$+ 2e^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+ 2.87 v

Los potenciales normales nos permiten predecir qué iones oxidarán o reducirán a otros iones. Esto se puede ver en el siguiente ejemplo:



La demostración de que la reacción procede en el sentido propuesto se hace en base a un estudio del  $\Delta G$  de la reacción. Si

la reacción es en el sentido indicado, significa que procede en forma espontánea y por lo tanto  $\Delta G$  debe ser menor que 0.



$$\Delta E^{\circ} = 2.87 - 0.77 = 2.10$$

de donde:

$$\Delta G_0 = -nF\Delta E^{\circ} = 2(96500)(2.10) = -405\,300 \text{ joule} = -96.96 \text{ Kcal}$$

$$\Delta G = \Delta G_0 + 2.3 RT \log \frac{(\text{Fe}^{2+})^2 (\text{F}^{-})^2}{(\text{Fe}^{3+})^2 p_{\text{F}_2}}$$

suponiendo que nos encontramos en el punto de equivalencia, el término logarítmico es nulo, porque la relación entre las concentraciones es igual a uno. Entonces:

$$\Delta G = \Delta G_0 = -96.96 \text{ Kcal}$$

$$\Delta G < 0$$

Se demuestra que la reacción procede en el sentido indicado.

En general, los oxidantes se clasifican por orden de fuerza creciente y los reductores por orden de fuerza decreciente (los agentes oxidantes más poderosos se encuentran en la parte inferior de la tabla antes dada y los agentes reductores más poderosos en la parte superior). Un oxidante puede reaccionar con todo reductor que se encuentre por encima de él en la tabla, o bien, a la izquierda de él sobre la figura siguiente:

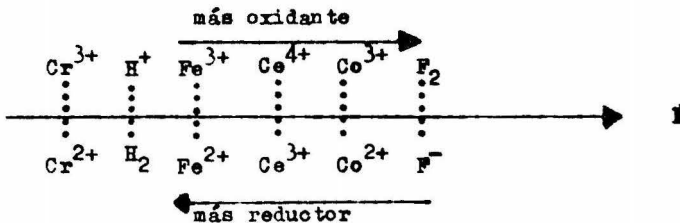


Figura (II.2)



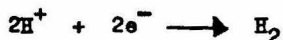
Obsérvese que en el sistema  $F_2/2F^-$ ,  $F^-$  juega el papel de reductor, o sea, que solo podrá reducir a los sistemas de potencial más elevado, es decir, prácticamente ninguno. De igual forma, el  $Ce^{3+}$  solo puede desempeñar el papel de reductor ( en medio ácido ) frente a oxidantes más enérgicos que  $Ce^{4+}$ , o sea en un número limitado de casos por lo que es muy poco reductor. En el otro extremo de la escala tenemos el caso de  $Cr^{3+}$  que es poco oxidante. Esto no sucede con los sistemas que se encuentran hacia la mitad de la tabla, los cuales pueden oxidar o reducir a un gran número de sistemas. Por ejemplo el sistema  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  donde el  $Fe^{3+}$  es el oxidante y el  $Fe^{2+}$  es el reductor y pueden actuar como tales en un gran número de reacciones.

Debe enfatizarse que los potenciales normales no nos dan ninguna información con respecto a la velocidad de la reacción y en algunos casos se requiere la presencia de un catalizador para que la reacción se lleve a cabo en un tiempo razonable.

#### 7.- El Agua Como Sistema de Oxido-Reducción.

El agua y sus iones pueden, en principio, actuar como un sistema óxido-reductor ya que pueden intercambiar electrones. Existen en el agua dos sistemas óxido-reductores:

a.- Papel del agua como oxidante:

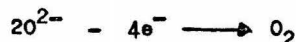


es decir:

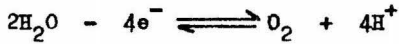


con  $E = 0.06 \log [H^+]$ , bajo la presión atmosférica de  $H_2$

b.- Papel del agua como reductor:



es decir:



con  $E = 1.23 + 0.06 \log [\text{H}^+]$  en presencia de oxígeno a la presión de una atmósfera.

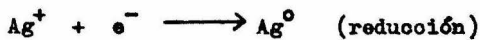
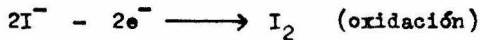
Sin embargo, estas reacciones son muy lentas en ausencia de catalizadores, y por lo regular, los iones del agua no intervienen en equilibrios con oxidantes o reductores disueltos. De ahí, que en muchos casos no se tome en consideración su agción.

#### 8.- Potencial de una Solución que Contiene un Oxidante o un Reductor.

En las reacciones de óxido-reducción, una sustancia es un oxidante cuando acepta electrones, el producto de la reacción es el reductor del sistema conjugado:



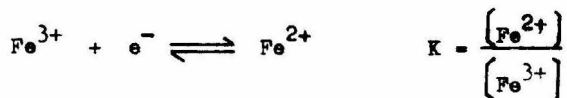
ejemplos:



A estas reacciones en el equilibrio se aplica la Ley de Acción de Masas:

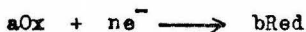
$$K = \frac{[\text{Red}]^b}{[\text{Ox}]^a}$$

por ejemplo:

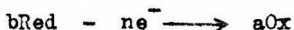


Si a una solución que contiene un par óxido-reductor se-

le introduce un alambre conductor inatacable, habrá un intercambio de electrones entre el alambre y los cuerpos oxidante y reductor, estableciéndose finalmente el equilibrio, en el cual el intercambio:



se efectúa a la misma velocidad que el intercambio inverso:



Cuando se establece este equilibrio, la composición de la solución cercana al electrodo ya no cambia y el alambre adquiere un potencial de equilibrio dado por la ecuación de Nernst:

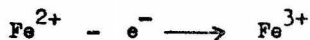
$$E_{eq} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$$

Ejemplo:

Supongamos que la solución contiene hierro ferroso y hierro férrico, el potencial alcanzado por el alambre inatacable estará dado por:

$$E_{eq} = 0.77 + 0.059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad (\text{a } 298^{\circ}K)$$

Si al electrodo se le impone un potencial  $E' > E$ , dejará de haber equilibrio entre el alambre y la solución y los electrones serán intercambiados hasta que el potencial de la solución sea igual al potencial impuesto al electrodo, oxidándose el hierro ferroso:



La relación  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  crece hasta que el potencial de equilibrio inicial alcance al potencial impuesto  $E'$ , estableciéndose entonces un nuevo equilibrio. Si por el contrario, se impone un potencial  $E' < E$ , habrá reducción.

En la fórmula:

$$E = 0.77 + 0.059 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

se observa que si se hace  $[Fe^{2+}] = 0$ , el potencial tenderá a un valor infinito, sin embargo, en la práctica es imposible obtener  $Fe^{3+}$  puro porque no hay un oxidante que sea tan fuerte como para lograr oxidar las últimas trazas de  $Fe^{2+}$  y además cuando el potencial se hace muy elevado, el agua empieza a reaccionar como reductor.

### 9.- Soluciones Amortiguadoras.

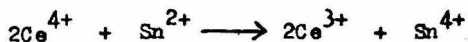
Las soluciones amortiguadoras son aquellas que al mismo tiempo contienen el oxidante y el reductor conjugados, de tal manera que si a esta solución se le añade un segundo oxidante o un reductor que hacen variar la relación (Ox) / (Red), el potencial del sistema cambia muy poco, entonces se dice que la solución está amortiguada en lo que concierne al potencial.  
Ejemplo:

Sea una solución amortiguadora que contiene sal cérica y sal cerosa ambas en una concentración igual a uno. El potencial de dicha solución estará dado por:

$$E = E^{\circ}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} + 0.059 \log \frac{(Ce^{4+})}{(Ce^{3+})}$$

$$E = E^{\circ} = 1.7 \quad (\text{a } 298^{\circ}K)$$

Si a esta solución se le añade un reductor enérgico como el  $Sn^{2+}$ , a concentración  $10^{-1} N$ , se tendrá la reacción cuantitativa:



La concentración de  $Ce^{4+}$  disminuirá, mientras que la concentración de  $Ce^{3+}$  va a aumentar. Cuando se ha alcanzado el equilibrio tendremos:

$$(Ce^{4+}) = 1 - 0.2 = 0.8$$

$$(Ce^{3+}) = 1 + 0.2 = 1.2$$

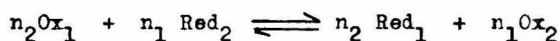
de donde el potencial de la solución será:

$$E = 1.7 + 0.059 \log \frac{0.8}{1.2} = 1.69$$

Como se observa, el potencial varió muy poco.

10.- Mezcla de un oxidante de un sistema y de un reductor de otro sistema. Variación del potencial. Curva de valoración por oxidación-reducción.

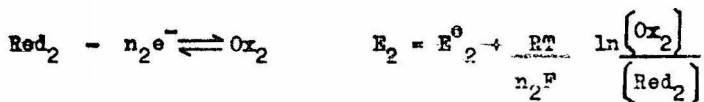
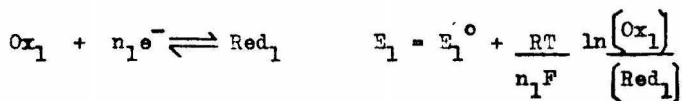
Consideremos el equilibrio general siguiente:



cuya constante es :

$$K = \frac{[\text{Ox}_2]^{n_1} [\text{Red}_1]^{n_2}}{[\text{Red}_2]^{n_1} [\text{Ox}_1]^{n_2}}$$

Este equilibrio químico envuelve a los dos equilibrios electroquímicos siguientes:



Cuando el equilibrio se ha establecido se cumple:  $E_1 = E_2$ , - por lo que:

$$E_1^{\circ} + \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} = E_2^{\circ} + \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]}$$

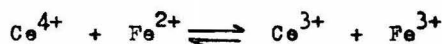
$$n_1 n_2 E_1^{\circ} + \frac{n_2 RT}{F} \ln \frac{[\text{Ox}_1]}{[\text{Red}_1]} = n_1 n_2 E_2^{\circ} + \frac{n_1 RT}{F} \ln \frac{[\text{Ox}_2]}{[\text{Red}_2]}$$

$$(E_1^{\circ} - E_2^{\circ}) n_1 n_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{(\text{Ox}_2)^{n_1} (\text{Red}_1)^{n_2}}{(\text{Red}_2)^{n_1} (\text{Ox}_1)^{n_2}}$$

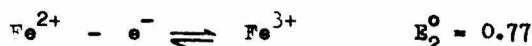
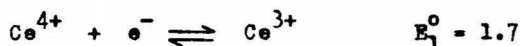
$$E_1^{\circ} - E_2^{\circ} = \frac{0.059}{n_1 n_2} \log K \quad (\text{a } 298^{\circ}\text{K})$$

Por lo tanto, es posible conocer la constante de equilibrio de una reacción con la ayuda de los potenciales normales de los sistemas considerados.

Ejemplo:



cuyos equilibrios electroquímicos son:



La constante de equilibrio de la reacción es:

$$K = \frac{[\text{Ce}^{3+}] [\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}] [\text{Fe}^{2+}]}$$

en el equilibrio de la reacción:

$$\log K = \frac{E_1^{\circ} - E_2^{\circ}}{0.059} = \frac{1.7 - 0.77}{0.059} = 15.76$$

$$K = 5.75 \times 10^{15}$$

Para conocer la variación del potencial en el curso de una valoración de un reductor por un oxidante y poder examinar los cálculos para la determinación de la curva de valoración, consideraremos el ejemplo anterior: valoración de una solución de iones ferrosos con una solución valorada de  $\text{Ce}^{4+}$ .

Llamando  $C_0$  a la concentración inicial de  $Fe^{2+}$  en la solución y considerando que la solución titulante tiene una concentración de  $Ce^{4+}$  mucho mayor que  $C_0$ , es posible tomar como despreciable el aumento de volumen de la solución que se desea valorar durante el transcurso de la valoración.

El cálculo se dividirá en las siguientes partes:

1.- Inicialmente.

El potencial inicial es muy difícil de determinar mediante cálculos porque en solución se tiene casi exclusivamente  $Fe^{2+}$ , pero como se ha visto anteriormente, en una solución excesivamente reductora el agua actúa como oxidante y se forma una pequeña cantidad de  $Fe^{3+}$ . Dicha cantidad depende del pH, de la presión de  $H_2$  sobre la solución y de la concentración de  $Fe^{2+}$  en la solución. Además, cuando una solución es muy reductora, las impurezas presentes en la solución en cantidades muy pequeñas, se reducen y el potencial de la solución no es tan solo debido al sistema  $Fe^{2+} - Fe^{3+}$ , sino que es un potencial mixto, imposible de calcular si no se conocen perfectamente las impurezas que contiene la solución y aun conociéndolas, el cálculo es muy complicado.

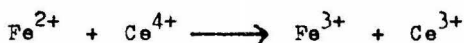
Sin embargo, para el trazo de la curva de valoración, no es indispensable conocer el potencial inicial. (En la práctica, el valor del potencial inicial se puede conocer muy fácilmente mediante un potenciómetro).

2.- Antes del punto de equivalencia.

Cuando se ha añadido  $x C_0$  de  $Ce^{4+}$ , siendo  $x$  una fracción, cuyo valor está dado por:

$$x = \frac{\text{ml añadidos de solución de } Ce^{4+}}{\text{ml de solución de } Ce^{4+}, \text{ requeridos para alcanzar el punto de equivalencia}}$$

la reacción que se efectúa es:



Esta reacción es cuantitativa hasta puntos muy cercanos del - punto de equivalencia ya que la diferencia entre los potenciales normales de ambos sistemas es lo suficientemente grande - para garantizar una reacción cuantitativa ( la diferencia es de 930 milivolts ).

Debido a lo anterior,  $x C_0$  de  $Ce^{4+}$  oxidará a  $x C_0$  de  $Fe^{2+}$  quedando en solución  $C_0 - x C_0 = C_0(1 - x)$  de  $Fe^{2+}$  y formándose  $x C_0$  de  $Fe^{3+}$  y  $x C_0$  de  $Ce^{3+}$ . Es decir que se tendrán en solución:

$$(Fe^{3+}) = x C_0 = (Ce^{3+})$$

$$(Fe^{2+}) = C_0 ( 1 - x )$$

$$(Ce^{4+}) = \epsilon \text{ ( un cantidad muy pequeña, ya que la reacción es casi total )}$$

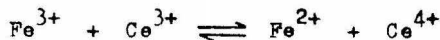
El potencial de la solución puede calcularse por cualquiera de los dos sistemas puestos en juego mediante la ecuación de Nernst que nos da el valor del potencial cuando el equilibrio se ha establecido. En este caso conviene utilizar el sistema del fierro ya que se conocen las concentraciones de sus dos formas conjugadas. Por lo tanto:

$$E = 0.77 - 0.059 \log \frac{(Fe^{2+})}{(Fe^{3+})} = 0.77 - 0.059 \log \frac{C_0(1 - x)}{x C_0}$$

$$E = 0.77 + 0.059 \log \frac{x}{1 - x}$$

3.- En el punto de equivalencia.

En este punto ( $x = 1$ ), todo el  $Fe^{2+}$  habrá reaccionado con el  $Ce^{4+}$  y se establecerá el equilibrio:



el cual estará casi totalmente desplazado hacia la izquierda, por lo que en solución se tendrá:



$$(\text{Fe}^{3+}) = (\text{Ce}^{3+}) \simeq C_0$$

$$(\text{Fe}^{2+}) = (\text{Ce}^{4+}) = \epsilon \quad (\text{cantidad muy pequeña})$$

Para calcular el potencial en este punto, se deberán tomar en consideración los dos sistemas ya que no conocemos el valor de  $\epsilon$ . Puesto que hay equilibrio, el potencial es el mismo para ambos sistemas y se tendrá:

$$E = 0.77 + 0.059 \log \frac{(\text{Fe}^{3+})}{(\text{Fe}^{2+})}$$

$$E = 1.70 + 0.059 \log \frac{(\text{Ce}^{4+})}{(\text{Ce}^{3+})}$$

---


$$2E = 0.77 + 1.70 + 0.059 \log \frac{(\text{Fe}^{3+})(\text{Ce}^{4+})}{(\text{Fe}^{2+})(\text{Ce}^{3+})}$$

Como la relación de la concentración de las especies es igual a uno, el término logarítmico se anula y por lo tanto:

$$E = \frac{0.77 + 1.70}{2} = 1.235 \text{ v}$$

4.- Después del punto de equivalencia.

Quando se han agregado  $x C_0$  de  $\text{Ce}^{4+}$ , siendo  $x > 1$ , en solución se tendrá:

$$(\text{Ce}^{4+}) = x C_0 \text{ (añadido)} - C_0 \text{ ( que reaccionó con } \text{Fe}^{2+} \text{)}$$

$$(\text{Ce}^{4+}) = C_0 (x - 1)$$

$$(\text{Ce}^{3+}) = C_0 = (\text{Fe}^{3+})$$

$$(\text{Fe}^{2+}) = \epsilon \text{ (cantidad muy pequeña)}$$

En este caso, el potencial se obtiene por el sistema del cerio

ya que conocemos la concentración de sus dos formas conjugadas:

$$E = 1.70 + 0.059 \log \frac{(Ce^{4+})}{(Ce^{3+})} = 1.70 + 0.059 \log \frac{C_o(x-1)}{C_o}$$

$$E = 1.70 + 0.059 \log (x - 1)$$

La curva de esta valoración se observa en la figura (II.3) Se grafica  $x$  vs  $E$ . La tabla de datos es la siguiente:

$x$	$E$ (volts)
0.50	0.77
0.99	0.887
1.00	1.235
1.01	1.582
1.50	1.682
2.00	1.70

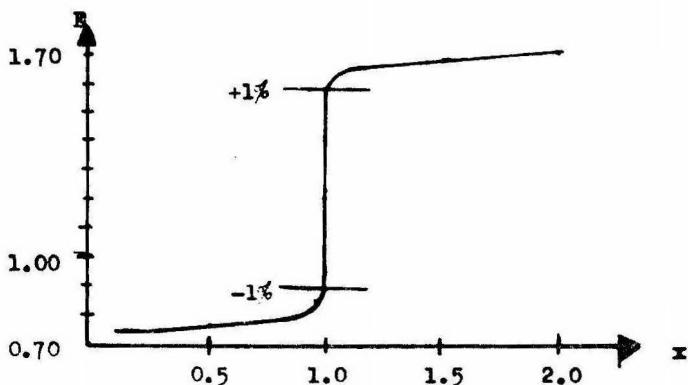
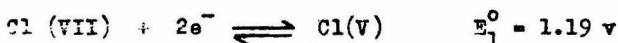


Figura (II.3)

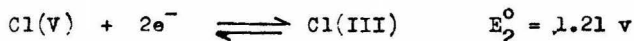
Se observa un cambio de potencial bastante importante en tre 1% antes y 1% después del punto de equivalencia, por lo que es posible detectar el punto final de esta valoración con una precisión de hasta centésimas escogiendo un indicador cuyo potencial de viraje se encuentre entre 0.887 y 1.582 v.

11.- Anfolitos y Dismutación.

Un anfolito es una sustancia que puede actuar como oxidante o como reductor. La existencia de estas especies es debida a que un mismo elemento puede existir en varios grados de oxidación y por consiguiente intercambiar sucesivamente varios electrones. Por ejemplo tenemos el caso del cloro que — existe en los grados de oxidación: -1 ; 0 ; I ; III ; V y VII por lo que se puede tener:

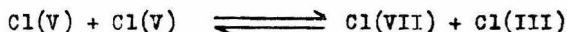
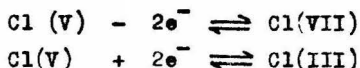


$$E_1 = 1.19 + \frac{0.059}{2} \log \frac{(\text{Cl(VII)})}{(\text{Cl(V)})}$$



$$E_2 = 1.21 + \frac{0.059}{2} \log \frac{(\text{Cl(V)})}{(\text{Cl(III)})}$$

El Cl(V) es un anfolito porque puede perder o ganar dos electrones para dar Cl(VII) o Cl(III), respectivamente. Se tendrá entonces el equilibrio:



Este equilibrio se llama equilibrio de dismutación. La dismutación corresponde al desplazamiento del equilibrio hacia la derecha. Como se observa,  $E_2^0 > E_1^0$ , lo cual significa que el Cl(V) es un oxidante más fuerte que el Cl(VII) y por lo tanto puede reaccionar sobre sí mismo para dar Cl(VII) y Cl(III). - En este caso se dice que el anfolito Cl(V) en disolución está

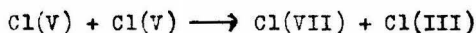
dismutado.

Un anfolito en disolución se encuentra más dismutado — cuanto más grande sea la diferencia  $E_2^{\circ} - E_1^{\circ}$ . Dicho de otra forma:

$$E_1^{\circ} > E_2^{\circ} \quad \text{— casi no hay dismutación}$$

$$E_2^{\circ} > E_1^{\circ} \quad \text{— hay dismutación}$$

Una disolución de un anfolito, como el Cl(V), corresponde al punto de equivalencia de la reacción:



( En el caso de que el anfolito casi no se dismute, corresponderá entonces al punto de equivalencia de la reacción en sentido inverso ).

En el punto de equivalencia se tiene que  $E_1 = E_2 = E$ , — de donde:

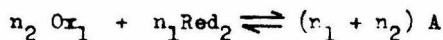
$$2E = E_1^{\circ} + E_2^{\circ} + \frac{0.059}{2} \log \frac{(\text{Cl(VII)}) (\text{Cl(V)})}{(\text{Cl(V)}) (\text{Cl(III)})}$$

y como en este punto:  $(\text{Cl(VII)}) = (\text{Cl(III)})$   
por lo tanto:

$$2E = E_1^{\circ} + E_2^{\circ}$$

$$E = \frac{E_1^{\circ} + E_2^{\circ}}{2} = \frac{1.19 + 1.21}{2} = 1.20 \text{ v}$$

y en el caso general:



$$E = \frac{n_1 E_1^{\circ} + n_2 E_2^{\circ}}{n_1 + n_2}$$

## 12.- Indicadores de Oxido-Reducción.

Los indicadores de óxido-reducción son sistemas que intercambian electrones y que tienen la característica de que sus formas oxidada y reducida poseen diferente color.

Puesto que estos indicadores son sistemas redox, van a actuar como tales, es decir, al mezclar la disolución del indicador con un potencial  $E_{In}$  con la solución del sistema que se desea valorar y cuyo potencial es  $E_s$ , habrá una reacción de óxido-reducción que cesará solo hasta el momento en que ambos potenciales se iguales, es decir, hasta que se establezca el equilibrio. Esto se explica de la siguiente manera:

Supongamos que  $E_{In} > E_s$ , lo que implica que la forma oxidada del indicador es un oxidante más fuerte que el oxidante del sistema en consideración. Se efectuará la reacción:



en donde:

$Ox_{In}$  y  $Red_{In}$  son las formas oxidada y reducida del indicador

$Ox_s$  y  $Red_s$  son las formas oxidada y reducida del sistema.

Puesto que se ha agregado solamente una pequeña cantidad de indicador al sistema, el indicador se encontrará casi totalmente en su forma reducida y el  $E_{In}$  disminuirá debido a la variación en la relación:  $\left[ \frac{Ox_{In}}{Red_{In}} \right]$ . La variación en el sistema, por el contrario, aumentará el valor de  $E_s$ , pero tan solo en una pequeña cantidad pues el sistema se encuentra en un gran exceso con respecto al indicador.

Es fácil entonces comprender que cuando se agrega una pequeña cantidad de indicador a un sistema redox, el indicador adopta el potencial del sistema.

Para deducir el intervalo de potencial en el cual el indicador cambia de color, es necesario considerar que el ojo humano solo percibe cambios de color entre los límites aproximados de 10% y 90% de mezcla de las dos diferentes formas co-

loreadas, por lo tanto, el intervalo de potencial para el viraje del indicador está dado por el potencial de éste en dichos límites de mezclas:

$$E_1 = E_{In}^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log \frac{0.09}{0.91}$$

$$E_2 = E_{In}^{\circ} + \frac{0.059}{n} \log \frac{0.91}{0.09}$$

$$E_2 - E_1 = \frac{0.059}{n} \log \frac{(0.91)(0.91)}{(0.09)(0.09)} = \frac{118.6}{n} \text{ mv } (298^{\circ}\text{K})$$

$$\text{Intervalo de } E = \frac{118.6}{n}$$

En donde:

$E_{In}^{\circ}$  es el potencial normal del sistema redox del indicador.

$n$  es el número de electrones intercambiados entre las formas oxidada y reducida del indicador.

Los indicadores redox dan una buena determinación del punto de equivalencia en una valoración siempre y cuando su intervalo de trabajo sea cubierto por el cambio de potencial en el punto final de la valoración.

Influencia del pH.- Puesto que los indicadores son sistemas redox y debido a que el potencial de muchos sistemas de este tipo dependen del pH, especialmente cuando intervienen los iones  $H^+$ , es importante definir el potencial de viraje de los indicadores a cada pH.

En la tabla siguiente se dan algunos indicadores de óxido-reducción en medio ácido.

Nombre	Conc. del reactivo	No. de gotas en 100 ml de solución	color oxidado	color reducido	E(v) a pH cero
o.fenan- trolina ferrosa	0.025 M	2	azul pálido	rojo	1.1

Nombre	Conc. del reactivo	No. de gotas en 100 ml de solución	color oxidado-reducido	E(v) a pH cero
<u>N</u> fenil <u>antranila</u> <u>to de Na</u>	1 g/lit	2	púrpura-incoloro	1.0
<u>yoduro-en</u> <u>grudo de</u> <u>almidón</u>	engrudo 1% KI 0.01 M	engrudo 5ml KI 3-4 gotas	incoloro-azul	0.9
<u>Difenilami</u> <u>no sulfona</u> <u>to de Ba</u>	0.05%	4-5	púrpura-incoloro	0.83
<u>yoduro-en</u> <u>grudo de</u> <u>almidón</u>	engrudo 1% KI 0.01 M	engrudo 5ml KI 3-4 gotas	azul-incoloro	0.6

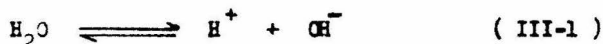
C A P I T U L O T E R C E R O

A C I D O S Y B A S E S

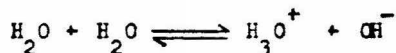
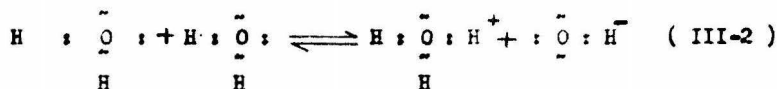


## Tema 1. Ácidos y Bases. Definiciones.

Se ha encontrado por medio de mediciones precisas que aún el agua muy pura conduce la corriente eléctrica en pequeño grado. Esto se explica en base a que el agua se encuentra disociada en iones positivos y negativos y se clasifica, por lo tanto, como un electrolito débil. La disociación electrolítica se representa por:



Cada uno de estos iones se encuentra hidratado, de ahí que una mejor forma para describir la disociación del agua es:



donde se asume que al chocar dos moléculas de agua, un protón pasa de un átomo de oxígeno a otro átomo de oxígeno, para formar el ion hidronio. El residuo es el ion hidroxilo. Tanto el ion hidronio como el hidroxilo están hidratados.

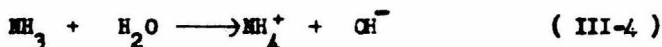
Existen sustancias que cuando se añaden al agua rompen el balance entre el ion hidronio y el ion hidroxilo. Arrhenius llamó ácidos a aquellas sustancias que aumentaban la concentración del ion hidronio y bases a las que aumentaban la concentración del ion hidroxilo.

Esta definición de ácidos es, sin embargo, muy limitante ya que está restringida únicamente a sistemas acuosos. Por otro lado,

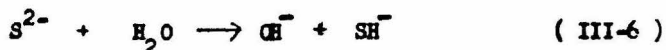
un aumento del ion hidronio puede producirse por sustancias que no contienen hidrógeno. Por ejemplo, el  $\text{CO}_2$  es un ácido porque en disolución acuosa aumenta la concentración del ion hidronio, de tal manera que la solución resultante tiene propiedades ácidas. Esto se representa mejor por la reacción :



De igual forma el  $\text{NH}_3$  es una base porque al agregarlo al agua aumenta la concentración del ion hidroxilo. Esto se representa :



Hay otras reacciones menos evidentes que cambian la concentración de  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$  del agua. Por ejemplo, cuando algunos compuestos de aluminio se añaden al agua, la solución se vuelve ácida; cuando algunos sulfuros se añaden al agua, la solución se vuelve básica, reacciones ( III-5 ) y ( III-6 ), respectivamente.



A pesar de que las definiciones dadas arriba son bastante generales para soluciones acuosas e incluyen los ácidos y bases comúnmente reconocidos hay otras definiciones que se aplican tanto a soluciones acuosas y a sistemas en los cuales no está presente el agua.

#### A.- Definición de Brønsted-Lowry.

Denomina ácido a cualquier sustancia donadora de protones y, base a cualquier sustancia aceptora de protones, aún en solución.

ciones no acuosas.

Desde el punto de vista del concepto de Brønsted la ionización de un ácido es un equilibrio reversible que implica dos pares ácido-base. En la ionización del ácido acético en agua, por ejemplo :



en la reacción de izquierda a derecha el ácido acético dona un protón al agua. El ácido acético, por lo tanto, actúa como ácido. El agua acepta un protón del ácido acético y en esta reacción es la base.

En la reacción inversa ( de derecha a izquierda ) el ion hidronio dona un protón al ion acetato y es el ácido. El acetato acepta un protón del ion hidronio y es, por lo tanto, la base. En otras palabras, el ácido acético al perder un protón forma la base acetato, que a su vez al ganar un protón puede formar ácido acético. Cualquier par de sustancias que se relacionan una con otra de esta manera se llaman par ácido-base conjugado. De acuerdo con el concepto de Brønsted, tanto un ion como una molécula neutra pueden ser un ácido o una base. La relación entre los miembros de un par conjugado se puede representar :

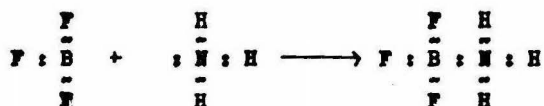


En soluciones acuosas, la definición de Brønsted-Lowry fija su atención en la naturaleza ácido-base del solvente en sí mismo. -- Por ejemplo, la reacción de disociación del agua ( III-2 ), nos muestra al agua actuando como donador de protones ( al formar  $\text{H}_3\text{O}^+$  ) y como aceptor de protones ( al formar  $\text{OH}^-$  ). Incidental -

mente el  $\text{H}_3\text{O}^+$  puede donar protones y es el ácido conjugado del  $\text{H}_2\text{O}$ , el  $\text{OH}^-$  puede aceptar protones y es la base conjugada del agua.

### B.- Definición de Lewis.

Lewis define un ácido como cualquier sustancia que acepta compartir un par electrónico de alguna otra sustancia para formar un enlace coordinado. Una base es cualquier sustancia que comparte uno de sus pares electrónicos con el ácido. El ácido es aceptor de un par de electrones, la base es una donadora del par de electrones. Ejemplo :



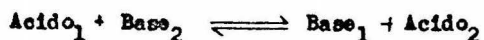
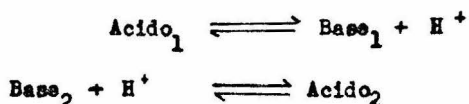
Es ácido o base cuando el enlace de coordinación se hace con los enlaces de valencia, sino es una coordinación simple.

NOTA.- Durante este curso se usará únicamente la definición para ácidos y bases de Brønsted y Lowry.

## 2.- Reacciones entre ácidos y bases.

### A.- Reacción general de ácidos y bases.

Los protones no existen prácticamente al estado libre. Para que un ácido ceda protones es necesario que esté presente una base capaz de fijarlos. En forma general, sea el ácido<sub>1</sub> que reacciona con la base<sub>2</sub>, tendremos los dos sistemas ácido-base siguientes :

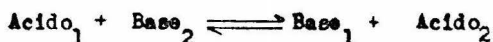


Habiendo equilibrio entre los dos sistemas.

### B.- Fuerza de los ácidos y de las bases.

La fuerza de un ácido, de acuerdo con el concepto de Brønsted, se mide por su tendencia para donar protones; la fuerza de una base, por su tendencia a aceptar protones.

Considerando la ionización del ácido acético, desde un punto de vista diferente, podemos comparar la fuerza de ácidos del ácido acético y del ion hidronio, y la fuerza de basicidad del agua y del ion acetato. Ver reacción ( III-7 ). El agua y el ion acetato pueden considerarse como dos bases que compiten por los protones. El ion acetato gana más protones por lo que es una base más fuerte que el agua. Similarmente, el ion hidronio y el ácido acético compiten por donar protones, ganando el ion hidronio, por lo que es el ácido más fuerte. En resumen, el ion acetato es una base más fuerte que el agua, y su ácido conjugado, el ácido acético, es un ácido más débil que el ácido conjugado del agua, el ion hidronio. Es decir, mientras más fuerte es un ácido más débil es su base conjugada. Esto se puede representar de una forma general :



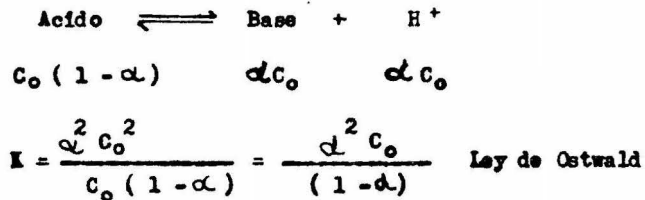
Si la reacción está desplazada hacia la derecha, significa que

el ácido<sub>1</sub> reacciona con la base<sub>2</sub> y no a la inversa. Esto es, el ácido<sub>1</sub> es más fuerte que el ácido<sub>2</sub>. O bien, de manera equivalente, que la base<sub>2</sub> reacciona con el ácido<sub>1</sub>, es decir, que la base<sub>2</sub> es más fuerte que la base<sub>1</sub>. Y como ya hemos visto, al ácido más fuerte la corresponderá la base más débil.

De una manera general la fuerza de un ácido o de una base se calcula en base al grado de disociación ( $\alpha$ ) a una concentración dada, ya que la concentración de protones ( $H_3O^+$ ) y de iones hidroxilo ( $OH^-$ ), respectivamente, depende del grado de disociación.

La constante de disociación da una relación entre el grado de disociación ( $\alpha$ ) y la concentración, y representa la medida de la fuerza de un ácido o de una base, o sea, una medida de su tendencia a disociarse.

Para electrolitos débiles o escasamente disociados y aplicando la ley de acción de masas, tenemos para la siguiente reacción :



Donde,

$K$  = constante de disociación

$(1 - \alpha)$  = cantidad de electrolito no disociado.

$\alpha$  = grado de disociación en el equilibrio

o sea  $\alpha = \frac{\text{número de moléculas ( o de iones ) disociados}}{\text{número total de moléculas ( o de iones ) de partida}}$

y  $C_0$  = la concentración inicial en moles/litro.

Cuando  $\alpha \ll 1$ ,  $\alpha$  puede despreciarse respecto a la unidad y la ecuación se reduce a :

$$K = \alpha^2 C_0 \quad \text{ó}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C_0}}$$

En consecuencia para dos pares de ácido-base a cualquier dilución dada, se tiene :

$$\alpha_1 = \sqrt{\frac{K_1}{C_0}} \quad \text{y} \quad \alpha_2 = \sqrt{\frac{K_2}{C_0}}$$

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \sqrt{\frac{K_1}{K_2}}$$

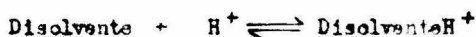
Es decir, para dos electrolitos débiles o escasamente disociados, a diluciones iguales ( concentraciones iguales ), los grados de disociación son proporcionales a las raíces cuadradas de sus constantes de disociación.

### C.- Papel del solvente.

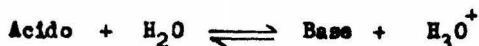
En la reacción general :



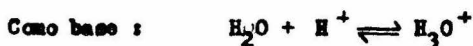
el protón no puede existir prácticamente en solución sino que debe combinarse con el solvente, por lo tanto, la reacción anterior sólo se llevará a cabo si el ácido se disuelve en un solvente capaz de unirse con los protones. O sea que el solvente debe tener propiedades básicas para que la disociación ocurra, así :



En el agua :



El agua es importante porque puede actuar como ácido o como base;

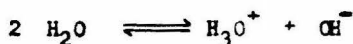


Ejemplos de solventes en los cuales los ácidos fuertes pueden disociarse son : agua, alcohol, amoníaco y ácido acético glacial. Algunos solventes como : benceno, tetracloruro de carbono, etc., se llaman apróticos ya que no reaccionan con los protones y no permiten la disociación de los ácidos. De igual manera, los compuestos disueltos en ellos no pueden actuar como bases porque no hay protones disponibles para la reacción. Aunque en solventes apróticos puros la reacción no procede, puede tomar lugar por la adición de un compuesto que reaccione y proporcione protones.

En medio acuoso, el protón solvatado es el ion hidronio  $\text{H}_3\text{O}^+$ ; en metanol los protones forman iones metoxonio  $\text{CH}_3\text{OH}^+$ , en amoníaco, iones amonio  $\text{NH}_4^+$ .

3. Constantes de ionización :  $K_w$ ,  $K_a$  y  $K_b$  .

Las constantes de equilibrio para la ionización reciben diferentes nombres. La constante de equilibrio para la ionización del disolvente se llama constante de autoprotólisis. En el caso del agua se designa  $K_w$  :



Aplicando la ley de acción de masas :



$$K = \frac{(H_3O^+)(OH^-)}{(H_2O)}$$

Como el agua está poco ionizada,  $(H_2O) = \text{constante} = 55.5 \text{ M}$ , -  
entonces:

$$K \times 55.5 = K_w = (H_3O^+)(OH^-) \quad (\text{III.8})$$

en donde  $(H_3O^+)(OH^-)$  es un producto de concentraciones mola-  
res.

A  $K_w$  también se le llama producto iónico o constante del  
producto iónico del agua. A temperatura de  $25^\circ\text{C}$  el valor de -  
esta constante es de  $1.0 \times 10^{-14}$ .

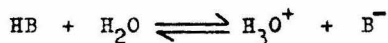
En el agua pura existen tantos iones  $H_3O^+$  como iones  $OH^-$   
por lo que la concentración de ambos será:

$$(H_3O^+) = (OH^-) = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$$

En soluciones ácidas,  $(H_3O^+) > 10^{-7} \text{ M}$ , en soluciones neutras  
 $(H_3O^+) = 10^{-7} \text{ M}$  y en soluciones básicas,  $(H_3O^+) < 10^{-7} \text{ M}$ .

Los ácidos fuertes en solución acuosa están casi comple-  
tamente ionizados, como por ejemplo el ácido clorhídrico, en-  
donde la concentración de las moléculas no ionizadas es des-  
preciable y  $(H_3O^+)$  se puede calcular fácilmente a partir de -  
la cantidad de ácido introducido en la disolución. Por otra -  
parte, los ácidos débiles están solo parcialmente ionizados,-  
por lo que se debe trabajar con constantes de equilibrio apro-  
piadas para calcular  $(H_3O^+)$ .

Cuando se disuelve un ácido débil, HB, en agua, tendre-  
mos el equilibrio siguiente:

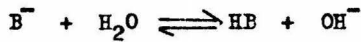


en donde HB y  $B^-$  son el par conjugado ácido-base. La constan-  
te de equilibrio se expresa:

$$K_a = \frac{(H_3O^+)(B^-)}{(HB)} \quad (III.9)$$

En donde  $K_a = K_{eq} \times (H_2O)$ ;  $K_a$  es llamada constante de acidez o constante de ionización del ácido HB.

Similarmente, para la disolución de una base,  $B^-$ , en agua, se establece el equilibrio:



$$K_b = \frac{(HB)(OH^-)}{(B^-)} \quad (III.10)$$

en donde  $K_b = K_{eq} \times (H_2O)$ ;  $K_b$  es llamada constante de basicidad de la base  $B^-$ .

Para un par conjugado ácido-base, existe una relación entre  $K_a$  y  $K_b$ . De la constante de autoprotólisis del agua (ecuación III.8) se obtiene:

$$(OH^-) = \frac{K_w}{(H_3O^+)}$$

y sustituyendo en (III.10) se tiene:

$$K_b = \frac{(HB) K_w}{(B^-)(H_3O^+)} = \frac{K_w}{K_a}$$

tomando el - log en ambos miembros y reorganizando la ecuación nos queda:

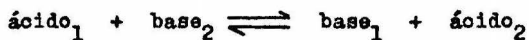
$$pK_a + pK_b = pK_w = 14 \quad (III.11)$$

Nota<sub>1</sub> .- Durante el transcurso de este trabajo se utilizarán con frecuencia las funciones p definidas como:

$$p(f) = - \log f$$

Nota<sub>2</sub>.- En este curso se trabajará con los  $K_a$ .

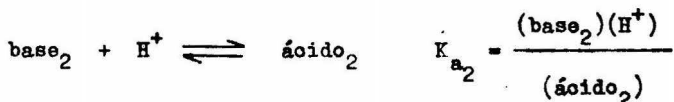
La importancia de conocer los  $pK_a$  de los pares ácido-ba se radica en que nos permiten predecir si una reacción se pue de llevar a cabo o no. Por ejemplo, sea el equilibrio:



se quiere saber en que sentido está desplazado el equilibrio, es decir, en que sentido se efectúa la reacción. La constante de equilibrio está dada por:

$$K_{eq} = \frac{(\text{ácido}_2)(\text{base}_1)}{(\text{base}_2)(\text{ácido}_1)}$$

Las medias reacciones correspondientes a cada par ácido-base-conjugado son:



la relación  $K_{a_1} / K_{a_2}$  nos da:

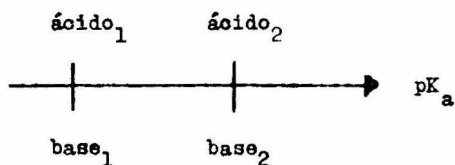
$$\frac{K_{a_1}}{K_{a_2}} = \frac{(H^+)(\text{base}_1)(\text{ácido}_2)}{(H^+)(\text{ácido}_1)(\text{base}_2)} = \frac{(\text{ácido}_2)(\text{base}_1)}{(\text{base}_2)(\text{ácido}_1)} = K_{eq}$$

$$pK_{eq} = pK_{a_1} - pK_{a_2}$$

Si la reacción se efectúa de izquierda a derecha implica que  $K_{eq} > 1$ , es decir,  $pK_{eq} < 0$  de donde  $pK_{a_2} > pK_{a_1}$ .

Si la reacción se efectúa de derecha a izquierda,  $K_{eq} < 1$ , es decir,  $pK_{eq} > 0$ , de donde  $pK_{a2} < pK_{a1}$

De la discusión anterior se deduce que es posible establecer una escala de  $pK_a$  que nos indique la posibilidad de que se efectúe una reacción.



$pK_{a1} < pK_{a2}$  implica que el ácido<sub>1</sub> es más fuerte que el ácido<sub>2</sub> y por ello puede reaccionar con la base<sub>2</sub> para dar el ácido<sub>2</sub> y la base<sub>1</sub>.

En la siguiente tabla se dan los valores del  $pK_a$  de algunos de los ácidos más comunes.

Nombre	Fórmula del ácido	Fórmula de la base	$pK_a$
ácido acético	$CH_3CO_2H$	$CH_3CO_2^-$	4.75
ion amonio	$NH_4^+$	$NH_3$	9.25
ácido arsenioso	$H_3AsO_3$	$H_2AsO_3^-$	9.2
ácido arsénico	$H_3AsO_4$	$H_2AsO_4^-$	2.2
	$H_2AsO_4^-$	$HAsO_4^{2-}$	7.0
ácido bórico	$HBO_2$	$BO_2^-$	9.2
ácido carbónico	$CO_2, aq$	$HCO_3^-$	6.4
	$HCO_3^-$	$CO_3^{2-}$	10.3

Nombre	Fórmula del ácido	Fórmula de la base	pK <sub>a</sub>
ácido crómico	H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.8
ácido cianhídrico	HCN	CN <sup>-</sup>	9.3
ácido etilén-diamino tetra acético. (se le representará por H <sub>4</sub> Y)	H <sub>4</sub> Y	H <sub>3</sub> Y <sup>-</sup>	2.0
	H <sub>3</sub> Y <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> Y <sup>2-</sup>	2.7
	H <sub>2</sub> Y <sup>2-</sup>	HY <sup>3-</sup>	6.2
	HY <sup>3-</sup>	Y <sup>4-</sup>	10.3
ácido fluorhídrico	HF	F <sup>-</sup>	3.2
ácido hipocloroso	HClO	ClO <sup>-</sup>	7.5
ácido hipofosforoso	H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1.0
ácido nitroso	HNO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	3.3
ácido ortofosfórico	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2.2
	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	7.2
	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	12.3
ácido oxálico	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	HC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1.25
	HC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4.3
ácido sulfhídrico	H <sub>2</sub> S	HS <sup>-</sup>	7.0
	HS <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>	12.9

#### 4.- pH

##### A.- Definición.

La concentración de  $H_3O^+$  en una solución comprende - magnitudes de diferente orden, desde valores muy pequeños, por ejemplo  $10^{-7}$ , hasta valores comparativamente grandes, como de 5 M por ejemplo, es por ello que por comodidad se escogió una escala logarítmica en función de la concentración de ion  $H^+$ .

La función pH se define como el - logaritmo de la concentración de  $H_3O^+$  :

$$pH = - \log (H_3O^+) = \log \frac{1}{(H_3O^+)}$$

Nota.- Estrictamente es la actividad y no la concentración de  $H_3O^+$  lo que define el pH. Sin embargo, durante todo el presente trabajo, se hará la aproximación de trabajar con concentraciones en vez de actividades muy a menudo, basándonos en el hecho de que generalmente trabajamos con soluciones diluidas.

Una solución es neutra cuando  $pH = 7$ , ácida cuando  $pH < 7$  y alcalina cuando  $pH > 7$ .

##### B.- Escala de pH.

Esta escala es semejante a la escala de  $pK_a$  y en ella se representan los pares ácido base de acuerdo a su valor de  $pK_a$  cuando (ácido) = (base).

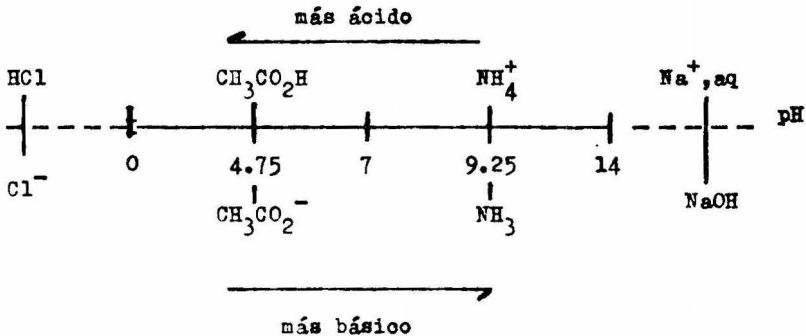


Figura. (III.1)

Cualquier ácido puede reaccionar con cualquier base situada a su derecha en la escala.

Es importante hacer notar que mediante las escalas de pH y de  $pK_a$  pueden predecirse las reacciones, pero eso no significa que la reacción se efectúe rápidamente. La velocidad de las reacciones se puede determinar solo mediante estudios de cinética.

### 5.- Cálculos del pH. (aproximados).

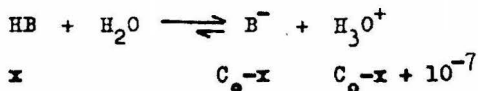
#### A.- El pH de una disolución de ácido fuerte.

Un ácido fuerte es aquel que en solución acuosa está casi completamente disociado. La disolución de estos ácidos en agua da lugar a la reacción general siguiente:



donde HB es el ácido fuerte considerado.

Llamando  $C_0$  a la concentración inicial del ácido y  $x$  a la concentración de la pequeñísima parte no disociada del ácido, tendremos que al final de la disolución, cuando se ha establecido el equilibrio:



Pero como hemos dicho,  $x$  es despreciable frente a  $C_0$  y considerando el caso en que la concentración inicial del ácido no es demasiado pequeña (aproximadamente  $> 10^{-5}$ ), el valor de la concentración del  $H_3O^+$  proveniente de la disociación del agua ( $10^{-7}$ ) es también despreciable frente a  $C_0$ . Por lo tanto:

$$pH = -\log (H_3O^+) = -\log C_0$$

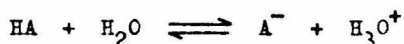
Esto es válido en el caso de los monoácidos, en el caso de los diácidos cuyas dos acideces son fuertes tendremos:

$$\text{pH} = - \log N \quad (\text{III.12})$$

donde  $N$  es la normalidad del diácido.

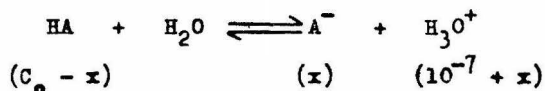
B.- El pH de una disolución de ácido débil.

Cuando se disuelve un ácido débil en agua, éste no estará completamente disociado y su grado de disociación estará determinado por la constante de acidez característica del ácido considerado. En la disolución se tendrá el equilibrio:



en donde HA es el ácido débil considerado.

Llamando  $C_0$  a la concentración inicial del ácido puesto en disolución y sea  $x$  la concentración de la parte disociada del ácido, considerando además los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  provenientes de la disociación del agua, tendremos:



Para el cálculo del pH será necesario hacer las aproximaciones siguientes:

a.- Aproximación del ácido débil.

En esta aproximación se considera que el ácido está muy poco disociado, es decir,  $x \ll C_0$ , de donde:

$$C_0 - x = C_0$$

b.- Aproximación del medio ácido.

Se considera que la concentración de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  provenientes de la disociación del agua es despreciable frente a la concentración de iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  provenientes de la disolución del ácido. Por lo tanto:

$$x + 10^{-7} = x$$



Nota.- Estas aproximaciones son válidas cuando el valor de  $K_a / C_0 < 10^{-1}$ . No se hará la deducción de este postulado en el presente curso.

Tomando en consideración las aproximaciones hechas, la constante de acidez para la reacción de disolución será:

$$K_a = \frac{(H^+)(A^-)}{(HA)} = \frac{x^2}{C_0} \quad \text{de donde: } x = (K_a C_0)^{1/2} = (H^+)$$

( para simplificar la escritura se ha sustituido  $H_3O^+$  por  $H^+$  )

$$pH = - \frac{1}{2} \log K_a - \frac{1}{2} \log C_0$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log C_0 \quad (III.13)$$

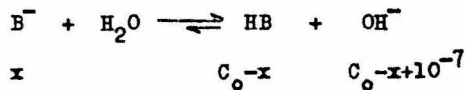
C.- pH de la disolución de una base fuerte.

Una base fuerte en disolución acuosa está casi completamente disociada. La reacción general de disolución de la base fuerte es:



donde  $B^-$  es la base fuerte considerada.

Si la concentración inicial de la base es  $C_0$  y la concentración de la pequeña parte no disociada de la base es  $x$ , tendremos que cuando se ha establecido el equilibrio:



Considerando que la concentración inicial de la base no es demasiado pequeña ( aproximadamente  $> 10^{-5}$  ), el valor de los  $OH^-$  provenientes de la disociación del agua será despreciable

frente a  $C_0$ . Además por ser una base fuerte la que está en di solución, el valor de  $x$  es también despreciable frente a  $C_0$ .- Por lo tanto se tendrá:

$$(H^+) = \frac{10^{-14}}{(OH^-)} \quad (\text{del producto iónico del agua})$$

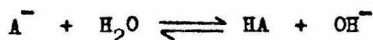
$$(OH^-) = C_0$$

$$\text{de donde: } (H^+) = \frac{10^{-14}}{(OH^-)} = \frac{10^{-14}}{C_0}$$

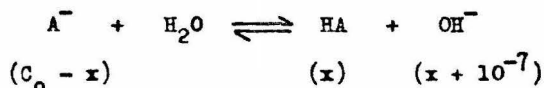
$$pH = 14 + \log C_0 \quad (\text{III.14})$$

#### D.- pH de una disolución de una base débil.

La disolución de una base débil en agua dará lugar al equilibrio:



Si llamamos  $C_0$  a la concentración inicial de la base débil y  $x$  a la concentración de la parte disociada de la base, considerando además que en el agua existen iones  $OH^-$  provenientes de la disociación del agua, tendremos:



Para el cálculo del pH haremos nuevamente dos aproximaciones:

#### a.- Aproximación del medio básico.

Se considera que los  $OH^-$  provenientes de la disociación del agua son mucho menores que los  $OH^-$  provenientes de la di solución de la base. Es decir:

$$x + 10^{-7} = x$$

b.- Aproximación de la base débil.

En esta aproximación se considera que la base está muy poco disociada en solución acuosa por lo que  $x$  es despreciable frente a  $C_0$ . De donde:

$$C_0 - x = C_0$$

Nota.- Estas aproximaciones son válidas cuando  $K_a C_0 > 10^{-13}$ .

No se hará la demostración de este postulado.

La constante  $K_a$  de la base estará dada por:

$$K_a = \frac{(\text{base})(H^+)}{(\text{ácido})} = \frac{(\text{base}) 10^{-14}}{(\text{ácido})(OH^-)} = \frac{C_0 (10^{-14})}{x^2}$$

$$x^2 = \frac{C_0 (10^{-14})}{K_a} \quad \text{y puesto que: } (H^+)^2 = \frac{10^{-28}}{(OH^-)^2} = \frac{10^{-28}}{x^2}$$

$$(H^+)^2 = \frac{10^{-28} (K_a)}{C_0 (10^{-14})} = 10^{-14} \frac{K_a}{C_0}$$

$$(H^+) = 10^{-7} (K_a / C_0)^{1/2}$$

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log C_0 \quad (\text{III.15})$$

E.- pH de la disolución de una mezcla de un ácido y su base conjugada.

Cuando en una disolución tenemos la mezcla de un ácido y su base conjugada, existirá entre ambos un equilibrio, - expresado por:



con:

$$K_{eq} = \frac{(H_3O^+)(\text{base})}{(\text{ácido})(H_2O)}$$

$$K_a = K_{eq} (H_2O) = \frac{(H_3O^+)(\text{base})}{(\text{ácido})}$$

de donde:

$$(\text{H}^+) = K_a \frac{(\text{ácido})}{(\text{base})}$$

Llamado  $C_A$  a la concentración de ácido y  $C_B$  a la concentración de la base tendremos:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_B}{C_A} \quad (\text{III.16})$$

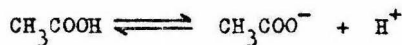
y en el caso particular en que  $C_A = C_B$  :

$$\text{pH} = \text{p}K_a$$

#### F.- Soluciones amortiguadoras.

Una solución amortiguadora está compuesta por la disolución acuosa de un ácido y su base conjugada. Estas soluciones tienen la propiedad de que su pH no se modifica notablemente al agregarles otros ácidos o bases, dentro de ciertos límites.

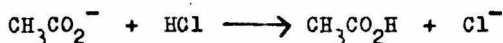
Las soluciones amortiguadoras se pueden preparar disolviendo en agua y mezclando un ácido y una sal de su base conjugada que se disocia completamente en el solvente, por ejemplo ácido acético y acetato de sodio en agua. Para este ejemplo se tendrá en el equilibrio:



en donde no se considera al ion  $\text{Na}^+$  ya que éste es el ácido conjugado de la base fuerte  $\text{NaOH}$  y por lo tanto es un ácido sumamente débil que no contribuye al pH de la disolución, el cual está fijado únicamente por el par conjugado ácido acético-ion acetato. El  $\text{p}K_a$  de este par es 4.8, por lo que tendremos:

$$\text{pH} = 4.8 + \log \frac{(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

Supongamos que  $(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = (\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) = 1 \text{ M}$ , en este caso el pH de la disolución será 4.8. Si ahora se añade un ácido fuerte, por ejemplo HCl, de concentración 0.1 M, se efectuará la reacción:



debido a esta reacción, la concentración del ácido acético aumenta y la del acetato disminuye:

$$(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) = 1 + 0.1 = 1.1$$

$$(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = 1 - 0.1 = 0.9$$

$$\text{pH} = 4.8 + \log \frac{0.9}{1.1} = 4.7$$

Como se observa, el pH ha variado muy poco. En agua pura si se añadiera HCl 0.1 M, el pH pasaría de 7 a 1.

En la figura (III.2) se representa la curva de variación del pH al variar la relación base/ácido en una disolución de un par ácido-base conjugado. La meseta de la curva corresponde a puntos en los cuales la variación de la relación (base)/(ácido) tiene muy poco efecto sobre el pH, es decir, corresponde a la zona de existencia de una solución amortiguadora.

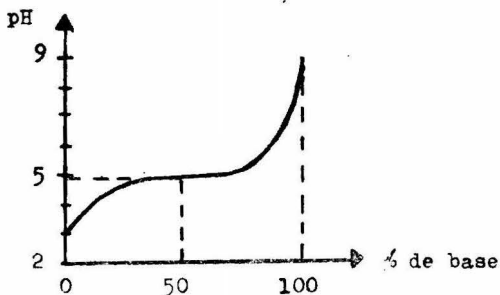
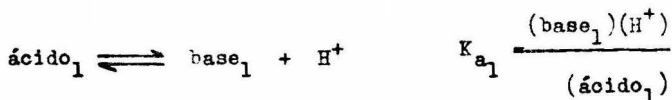
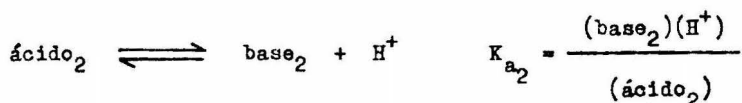


Figura (III.2)

G.- Mezcla de dos sistemas ácido-base.

Sean los sistemas:





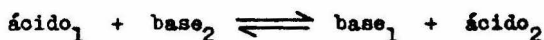
Efectuando el producto de las constantes de acidez de ambos sistemas tendremos:

$$K_{a_1} K_{a_2} = \frac{(\text{H}^+)^2 (\text{base}_1) (\text{base}_2)}{(\text{ácido}_1) (\text{ácido}_2)}$$

$$(\text{H}^+)^2 = K_{a_1} K_{a_2} \frac{(\text{ácido}_1) (\text{ácido}_2)}{(\text{base}_1) (\text{base}_2)}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{a_1} + \frac{1}{2} \text{p}K_{a_2} + \frac{1}{2} \log \frac{(\text{base}_1) (\text{base}_2)}{(\text{ácido}_1) (\text{ácido}_2)} \quad (\text{III.17})$$

La ecuación (III.17) nos da el valor del pH en el equilibrio cuando se han mezclado las soluciones de dos sistemas ácido-base y se han ajustado las concentraciones por reacción. En el equilibrio se tendrá:



Si suponemos que se mezclan cantidades equivalentes del ácido<sub>1</sub> con la base<sub>2</sub>, entonces:

$$(\text{ácido}_1) + (\text{base}_1) = (\text{ácido}_2) + (\text{base}_2)$$

al mezclar el ácido<sub>1</sub> con la base<sub>2</sub> se formarán la base<sub>1</sub> y el ácido<sub>2</sub> en la misma cantidad (sin tomar en cuenta las cantidades de base<sub>1</sub> y de ácido<sub>2</sub> que se han formado desde antes de la mezcla por la disolución en el agua de sus pares conjugados). Por lo tanto:

$$(\text{base}_1) = (\text{ácido}_2) \quad \text{de donde:} \quad (\text{ácido}_1) = (\text{base}_2)$$

Estas condiciones corresponden al punto de equivalencia de la neutralización de un ácido por una base, se observará -

que:

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_{a_1} + \frac{1}{2} \text{pK}_{a_2} \quad (\text{III.18})$$

El pH es independiente de la concentración en el punto de equivalencia.

## 6.- Aplicaciones de los Cálculos del pH

### A.- pH de una Disolución de una Sal.

#### a.- Sal de ácido débil y base fuerte.

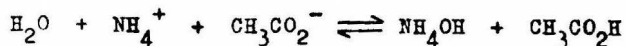
Como ejemplo de esta sal se tiene el NaCN, que es la sal proveniente de la mezcla del ácido débil HCN y la base fuerte NaOH. En solución acuosa el NaCN está completamente disociado, dando lugar al ion  $\text{Na}^+$  (aq) que es un ácido — excesivamente débil por lo que no interviene casi en el pH, — por otro lado, también está en solución el ion  $\text{CN}^-$  que es una base débil de  $\text{pK}_a = 9.3$ . El pH de la disolución de esta — sal es, por lo tanto, el pH de la disolución de una base débil y se calcula por la fórmula (III.15).

#### b.- Sal de base débil y ácido fuerte.

Por ejemplo tenemos el  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , que es la sal proveniente de la mezcla del ácido fuerte HCl y la base débil —  $\text{NH}_4\text{OH}$ . En solución acuosa, esta sal está completamente disociada y da lugar al ion  $\text{Cl}^-$  que es una base sumamente débil y no influye en el pH y al ion  $\text{NH}_4^+$  que es un ácido débil de —  $\text{pK}_a = 9.25$ . El pH de la disolución de esta sal es el pH de la disolución de un ácido débil y se calcula por la fórmula — (III.13).

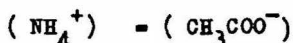
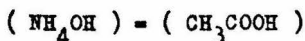
#### c.- Sal de ácido débil y base débil.

Como ejemplo tenemos al  $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , el cual en solución acuosa esta completamente disociado en los iones  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ . Al disolver esta sal en agua, se establece el equilibrio:



formándose la misma cantidad de la base y el ácido conjugados

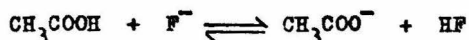
respectivos. Por lo tanto se tendrá que:



estas condiciones corresponden a la mezcla de dos sistemas ácido-base en el punto de equivalencia, por lo que el pH de la disolución de este tipo de sales se calcula por la fórmula - (III.18)

d.- Mezcla de sales y de ácidos o bases.

En la mezcla equimolecular de ácido acético y fluoruro de sodio, por ejemplo, tendremos en solución acuosa un ácido de un sistema y una base de otro sistema. Se establecerá el equilibrio:



Puesto que la mezcla del ácido y de la sal es equimolecular, tendremos el mismo caso que en el inciso precedente y el pH de la disolución estará dado por la fórmula (III.18).

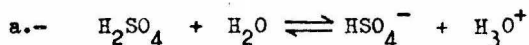
B.- Ácidos Polipróticos. (Poliácidos). Anfolitos.

Los ácidos que en solución acuosa dan un solo ion  $\text{H}^+$  por molécula se conocen como ácidos monopróticos, por ejemplo:  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , etc... Por el contrario, ácidos tales como:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , etc..., pueden ceder cada uno de ellos dos iones  $\text{H}^+$  por molécula y reciben el nombre de ácidos dipróticos; el  $\text{H}_3\text{PO}_4$  es un ácido triprótico. En general, los ácidos que completamente ionizados pueden ceder más de un ion  $\text{H}^+$  por molécula, se denominan ácidos polipróticos o poliácidos.

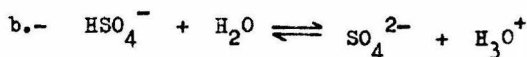
La ionización de un poliácido puede considerarse que se lleva a cabo en etapas, cada etapa procediendo en menor extensión que la precedente. Casi no existe ningún diácido que sea fuerte con respecto a las dos etapas de su ionización (a concentraciones muy bajas sí es posible tener las dos acideces fuertes). En el caso del  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , aunque el primer paso procede casi completamente en soluciones moderadamente diluidas, el e



equilibrio se alcanza en la segunda etapa cuando únicamente una pequeña fracción del ion  $\text{HSO}_4^-$  se ha ionizado, esto se puede representar en la forma siguiente:



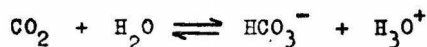
$$K_{a_1} = \frac{(\text{H}_3\text{O}^+)(\text{HSO}_4^-)}{(\text{H}_2\text{SO}_4)}$$



$$K_{a_2} = \frac{(\text{H}_3\text{O}^+)(\text{SO}_4^{2-})}{(\text{HSO}_4^-)}$$

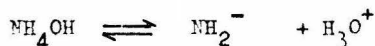
donde:  $K_{a_1} \gg K_{a_2}$ , o de manera equivalente:  $\text{p}K_{a_1} \ll \text{p}K_{a_2}$

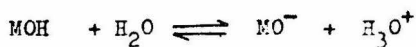
Por otra parte, consideremos el equilibrio siguiente:



se observará que cuando el medio se hace ácido, los equilibrios se desplazan hacia la izquierda (Principio de Le Chatelier).- Si se parte de medios alcalinos a medios ácidos, se tendrá  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  y finalmente  $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ .

Del mismo modo, en los siguientes equilibrios:

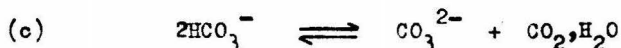
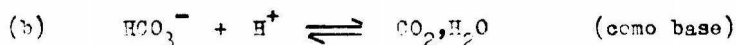
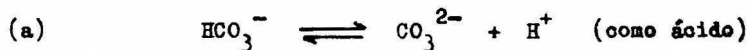




En el medio alcalino existen  $NH_2^-$  y  $MO^-$ , respectivamente, y al ir pasando a medios ácidos  $NH_4OH$  y  $MOH$  y finalmente  $NH_4^+$  y  $M^+$  respectivamente.

A los compuestos como  $HCO_3^-$  y  $MOH$  que pueden actuar como ácidos o como bases, se les denomina anfólitos. El pH de la disolución de un anfólito se puede calcular de la siguiente forma:

Consideremos el caso del  $HCO_3^-$  en solución acuosa, se tendrá:



Se observa que al ser puesto en solución acuosa el  $HCO_3^-$  da lugar a la formación de  $CO_3^{2-}$  en la misma cantidad que  $CO_2, H_2O$ .

Las constantes de acidez correspondientes a los equilibrios (a) y (b) serán:

$$K_{a1} = \frac{(CO_3^{2-})(H^+)}{(HCO_3^-)}$$

$$K_{a2} = \frac{(HCO_3^-)(H^+)}{(CO_2, H_2O)}$$

efectuando el producto de las constantes tendremos:

$$K_{a_1} K_{a_2} = (H^+)^2 \frac{(HCO_3^-)(CO_3^{2-})}{(HCO_3^-)(CO_2, H_2O)}$$

pero, puesto que dijimos que se forma la misma cantidad de  $CO_3^{2-}$  y de  $CO_2, H_2O$ , la relación anterior quedará:

$$K_{a_1} K_{a_2} = (H^+)^2$$

$$pH = \frac{1}{2} pK_{a_1} + \frac{1}{2} pK_{a_2}$$

$$pH = \frac{1}{2} ( 10.3 + 6.4 ) = 8.3$$

Se observa que el pH de una disolución de un anfólito es independiente de la concentración.

## 7.- Curvas de Valoración Acido-Base

### A.- Generalidades.

Este tipo de valoraciones consisten en agregar un volumen conocido de una solución de ácido o base cuya concentración se conoce a la solución ácida o básica cuya concentración se desea conocer.

Cuando se ha agregado una cantidad de la solución de concentración conocida que es químicamente equivalente a la concentración de la solución desconocida, se dice que la valoración está en el punto de equivalencia y es posible entonces - determinar la concentración de la solución desconocida a partir del volumen agregado y la concentración de la solución titulante. La fórmula general para calcular la molaridad de una solución desconocida (1) a partir del volumen de solución titulante utilizado para alcanzar el punto de equivalencia y de la concentración de dicha solución titulante es:

$$V_1 M_1 = V_2 M_2$$

donde  $V_1$  y  $M_1$  son el volumen y la molaridad de la solución desconocida y  $V_2$  y  $M_2$  son el volumen utilizado y la molaridad de la solución titulante. De la misma forma, para calcular la normalidad de una solución desconocida, la fórmula que se aplica es:

$$V_1 N_1 = V_2 N_2$$

siendo  $N_1$  y  $N_2$  las normalidades de la solución desconocida y de la solución titulante, respectivamente.

Ejemplo: Se valoran 25.1 ml de HCl con 41.1 ml de solución de NaOH 0.20 N. ¿Cuál será la normalidad del ácido ?.

$$V_2 = 41.1 \text{ ml}$$

$$N_2 = 0.20$$

$$N_1 = \frac{V_2 N_2}{V_1} = \frac{41.1 \times 0.20}{25.1} = 0.33 \text{ N}$$

$$V_1 = 25.1 \text{ ml}$$

Para determinar el punto de equivalencia de una reacción se utilizan cualquiera de los dos métodos siguientes:

a.- Indicadores químicos

b.- Métodos de medida fisicoquímicos instrumentales (potenciometría, colorimetría, amperometría, etc...).

B.- Los Indicadores Acido-Base.

Uno de los métodos experimentales más usados para detectar el punto de equivalencia de una valoración es por medio de indicadores químicos que son sustancias que cambian de color al cambiar el pH de la solución durante la valoración. Los indicadores de este tipo son ácidos o bases débiles en donde la forma no disociada del indicador tiene un color y la disociada otro color diferente.

Los indicadores ácido-base en disolución acuosa presen-

tan el siguiente equilibrio:



cuya constante es:

$$K_{aI} = \frac{(I_B^-)(H_3O^+)}{(I_A)}$$

en donde  $I_A$  e  $I_B^-$  son las formas ácida y básica del indicador, respectivamente.

Al aumentar la concentración de los iones  $H^+$  en solución, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda y  $(I_B^-)$  disminuye mientras que  $(I_A)$  aumenta. El pH para sistemas de este tipo constituidos por un ácido y su base conjugada en solución está dado por:

$$pH = pK_I + \log \frac{(I_B^-)}{(I_A)}$$

La forma coloreada ácida impone su color cuando, aproximadamente,  $(I_A) = 10 (I_B^-)$  y similarmente, la forma coloreada básica es visible cuando la concentración de la forma básica es, aproximadamente, diez veces la de la forma ácida. Es decir que, generalmente, el indicador tendrá un vire total del color de la forma ácida al de la forma básica cuando  $(I_B^-)/(I_A)$  pase de 1/10 a 10 que significará según la ecuación dada anteriormente una variación de pH desde  $pK_I - 1$  hasta  $pK_I + 1$ .

De lo anterior podemos deducir que el paso de una a otra forma coloreada es visible en un intervalo de pH de aproximadamente dos unidades o sea que un indicador no cambia de color bruscamente a un pH definido sino que va cambiando gradualmente sobre un intervalo de pH.

Es obvio entonces que el indicador que se escoja para una valoración particular será aquel cuyo  $pK_a$  sea el más cercano al pH de la solución en el punto de equivalencia, porque este indicador efectuará el cambio de color más cercanamente al punto de equivalencia.

Existen también indicadores ácido-base en los cuales solo una de las formas es coloreada siendo la otra incolora (como por ejemplo la fenolftaleína). Este tipo de indicadores se llaman indicadores monocromos. Para calcular el pH de aparición del color supongamos que la forma coloreada es  $I_B^-$  y su que su color es perceptible cuando su concentración alcanza - el valor "a", llamando  $C_0$  a la concentración total del indicador en solución, tendremos:

$$pH = pK_I + \log \frac{a}{C_0 - a}$$

es decir, el pH de aparición del color depende de la cantidad de indicador utilizado. Sin embargo, esta cantidad es generalmente muy pequeña y no afecta de manera marcada sino muy débilmente la aparición del color.

Otros indicadores ácido-base son:

- a.- Indicadores fluorescentes, utilizables con luz ultravioleta. Estos indicadores permiten determinar el pH en soluciones coloreadas.
- b.- Indicadores turbidimétricos, en este tipo de indicadores una de las formas,  $I_A$  o  $I_B^-$  precipita dentro de un cierto intervalo de pH.
- c.- Indicadores de adsorción, son como los turbidimétricos pero además adsorben un colorante dando así lugar a un cambio de color que hace mas perceptible la precipitación.

En la siguiente tabla se dan algunos de los indicadores de pH más usuales.

Nombre	Concen tración	Color		pH
		ácido	básico	
Azul de timol	0.001 alc.	rojo	amarillo	1.2-2.8
Amarillo de metilo	"	"	"	2.9-4.0
Anaranjado de metilo	0.001 agua	"	naranja	3.1-4.4
Azul de bromofenol	"	amarillo	azul	3.0-4.6

Nombre	Concen tración	Color		pH
		ácido	básico	
Verde de bromocresol	0.001 alc.	amarillo	azul	3.8-5.4
Rojo de metilo	0.002 "	rojo	amarillo	4.2-6.2
Rojo de clorofenol	0.001 "	amarillo	rojo	4.8-6.4
Rojo de bromofenol	" "	"	"	5.2-6.8
Azul de bromotimol	" "	"	azul	6.0-7.6
Rojo de fenol	" "	"	rojo	6.4-8.0
Rojo de cresol	" "	"	"	7.2-8.8
Azul de timol	" "	"	azul	8.0-9.6
Fenolftaleina	" "	incoloro	rojo	8.0-9.9
Timolftaleina	" "	"	azul	9.3-10.5
Azul Nilo	0.001 agua	azul	rojo	10.1-11.1

C.- Variación del pH en el Transcurso de las Valoraciones.

La importancia de seguir la variación del pH durante el transcurso de una valoración radica en lo siguiente:

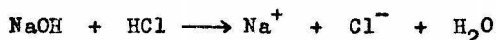
- 1.- El cálculo teórico de la curva de valoración permite predecir la precisión de las determinaciones del punto de equivalencia. Así por ejemplo, se puede calcular el pH un milésimo antes y un milésimo después del punto de equivalencia de manera que se pueda saber el cambio de pH en este intervalo y se pueda deducir el indicador apropiado para una valoración en particular.
- 2.- Se puede observar si la reacción es cuantitativa de manera a efectuar una mejor regulación de ella y determinar el porcentaje de error en las determinaciones del punto de equivalencia.

Para los cálculos que se van a hacer a continuación se efectuarán las siguientes simplificaciones:

- 1) Se trabajará con concentraciones en vez de actividades
- ii) No se tomará en cuenta el aumento de volumen de las disoluciones durante el transcurso de la valoración.

a.- Valoración de ácido fuerte con base fuerte.

Como ejemplo se tomará la valoración de HCl con NaOH. La reacción que se efectúa es la siguiente:



lo cual corresponde a la reacción neta:



Llamaremos  $C_0$  a la concentración inicial de HCl. El cálculo se dividirá en las siguientes partes:

Inicialmente.- Se tiene en solución un ácido fuerte de concentración  $C_0$ . De donde:

$$\text{pH} = -\log (\text{H}^+) = -\log C_0$$

En el transcurso de la valoración.- Al agregar  $x C_0$  de sosa, - siendo  $x$  una fracción cuyo valor esta dado por:

$x = \frac{\text{ml de NaOH agregados en un punto cualquiera}}{\text{ml de NaOH requeridos para alcanzar el punto de equivalencia.}}$

la concentración de  $\text{H}^+$  en la solución va a disminuir por la neutralización que efectúa la sosa. Por lo tanto:

$$(\text{H}^+) = C_0 - x C_0 + 10^{-7}$$

$$(\text{H}^+) = C_0 (1 - x) + 10^{-7}$$

en donde los iones  $\text{H}^+$  provenientes de la autodisociación del agua se pueden despreciar frente a  $C_0 (1 - x)$ , salvo en el caso en que  $x$  sea muy cercano o igual a 1. El pH será entonces:

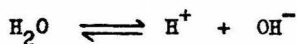
$$\text{pH} = -\log C_0 (1 - x)$$

En el principio de la valoración el pH varía muy lenta-



mente, pero en las cercanía del punto de equivalencia la variación es máxima.

En el punto de equivalencia.- En este punto todo el ácido ha sido neutralizado por la base y la reacción será estequiométrica, por lo que cuando se establece el equilibrio:



tendremos que:

$$(\text{H}^+) = (\text{OH}^-) = 10^{-7}$$

$$\text{pH} = 7$$

Después del punto de equivalencia.- Habrá un exceso de iones  $\text{OH}^-$ . Si se han agregado  $x\text{C}_0$  de sosa ( $x$  en esta región es una fracción mayor a 1), la concentración de  $\text{OH}^-$  será:

$$(\text{OH}^-) = x\text{C}_0 - \text{C}_0 \text{ (que ha reaccionado)} + 10^{-7}$$

y despreciando los  $\text{OH}^-$  provenientes de la disociación del agua:

$$(\text{OH}^-) = \text{C}_0(x - 1) \quad \text{de donde: } (\text{H}^+) = \frac{10^{-14}}{\text{C}_0(x - 1)}$$

$$\text{pH} = 14 + \log \text{C}_0 (x - 1)$$

En la tabla siguiente se dan los datos de esta valoración cuando  $\text{C}_0 = 10^{-1}$

$x$	pH
0	1.0
0.5	1.3
0.999	4.0
1.0	7.0
1.001	10.0
2.0	13.0

Se observa que el cambio de pH a  $\pm 0.001$  del punto de equivalencia es de seis unidades de pH, es decir que cualquier indicador cuyo pH de viraje se encuentre entre 4 y 10, nos dará una precisión de hasta milésimas. Así por ejemplo, algunos indicadores útiles en esta valoración serán: fenolftaleína, azul de timol, rojo de cresol, etc...

En la figura (III.3) se puede observar la curva de valoración de  $\text{HCl } 10^{-1} \text{ M}$  con  $\text{NaOH}$ .

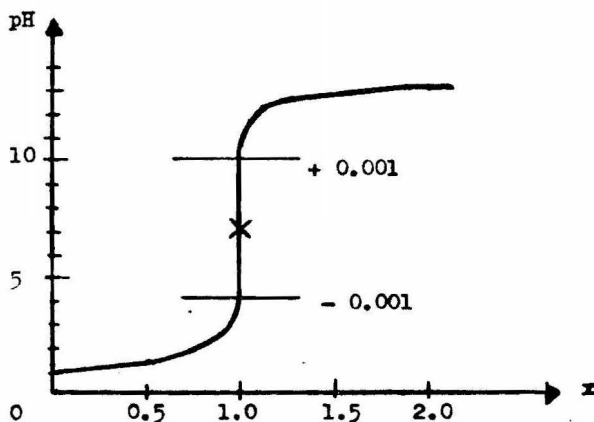


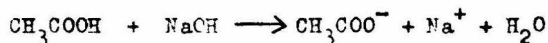
Figura (III.3)

b.- Valoración de ácido débil con base fuerte.

La reacción general en este tipo de valoraciones es la siguiente:



Se tomará como ejemplo la neutralización del ácido acético ( $\text{pK}_a = 4.8$ ) con  $\text{NaOH}$ .



Llamaremos  $C_0$  a la concentración inicial del ácido en solución.

Inicialmente.- Tenemos en solución un ácido débil de concen-

tración  $C_0$ . El pH estará dado por:

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log C_0$$

Antes del punto de equivalencia.- La reacción entre el ácido débil y la base fuerte es casi completa, por lo que al agregar  $x C_0$  de sosa, se formará  $x C_0$  de acetato y quedará en solución  $C_0 - x C_0 = C_0 (1 - x)$  de ácido acético, o sea que tenemos en solución un ácido débil y su base conjugada. El pH - estará dado por:

$$pH = pK_a + \log \frac{\text{(base)}}{\text{(ácido)}} = 4.8 + \log \frac{x C_0}{C_0 (1-x)}$$

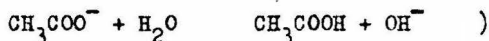
$$pH = 4.8 + \log \frac{x}{1-x}$$

Cuando se ha añadido el 50% de la cantidad requerida de sosa para llegar al punto de equivalencia, es decir, cuando  $x = 0.5$ , habrá la misma concentración del ácido y de su base conjugada, por lo que:

$$pH = pK_a = 4.8$$

Obsérvese que en la región antes del punto de equivalencia, el pH es independiente de la concentración para este tipo de valoraciones.

En el punto de equivalencia.- En este punto ( $x = 1$ ), todo el ácido habrá reaccionado con la sosa y en solución se tendrá - casi únicamente la base acetato ( despreciando la pequeña cantidad de ácido que se forma por el equilibrio :



Por lo tanto, el pH será el correspondiente a una base débil- en solución:

$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_a + \frac{1}{2} \log C_0$$

Después del punto de equivalencia.- En esta región se tienen en solución dos bases, el acetato y la sosa, pero el pH está impuesto por la base más fuerte. Es decir, que al agregar  $x C_0$  de sosa ( $x > 1$ ), la concentración de  $OH^-$  estará dada por:

$$(OH^-) = xC_0 - C_0 \text{ (que ha reaccionado)} + 10^{-7}$$

y despreciando los  $OH^-$  provenientes del agua, se tendrá:

$$(OH^-) = C_0 (x - 1) \quad ; \quad (H^+) = \frac{10^{-14}}{C_0 (x - 1)}$$

$$pH = 14 + \log C_0 (x - 1)$$

Los datos de la valoración de una solución de ácido acético  $10^{-1}$  M con NaOH se dan en la tabla siguiente:

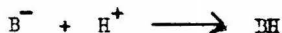
$x$	pH
0	2.9
0.5	4.8
0.999	7.8
1.0	8.9
1.001	10.0
2.0	13.0

Se observa que a  $\pm 0.001$  el cambio de pH es de 2.2 unidades. Cualquier indicador cuyo pH de viraje se encuentre entre 7.8 y 10 dará una precisión de hasta milésimas en la determinación del punto de equivalencia de esta valoración. Por ejemplo el azul de timol, la fenolftaleína, etc...

La curva correspondiente a esta valoración se da en la figura (III.4).

c.- Valoración de base débil con ácido fuerte.

La reacción general es:



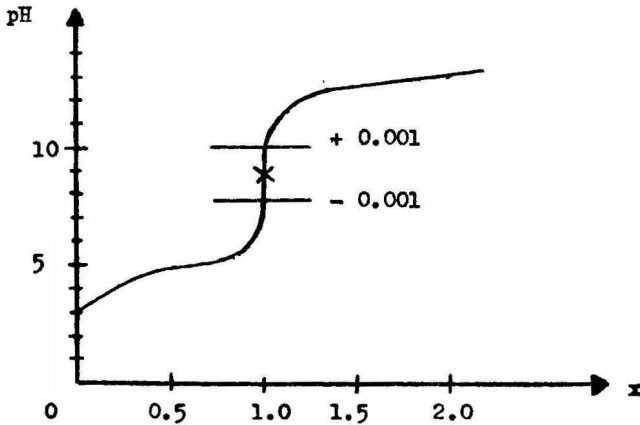


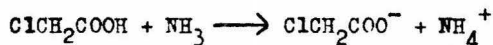
Figura (III.4)

El cálculo de la curva de valoración de una base débil - con un ácido fuerte sigue los mismos razonamientos que en el caso precedente, por lo que no se estudiará.

d.- Valoración de ácido débil con base débil.

Nota.- Las reacciones ácido débil-base débil o viceversa proceden casi cuantitativamente en puntos lejanos del punto de equivalencia y son más cuantitativas entre más difieren los  $pK_a$  del ácido y la base. En puntos cercanos del punto de equivalencia, la reacción es poco cuantitativa.

Un ejemplo de este tipo es la valoración del ácido monocloroacético con amoníaco ( $pK_a$  2.9 y 9.25 respectivamente).- La reacción que se efectúa es la siguiente:



Se llamará  $C_0$  a la concentración inicial del ácido.  $pK_{a1}$  será el  $pK_a$  del sistema ácido monocloroacético- monocloro acetato.  $pK_{a2}$  será el  $pK_a$  del sistema  $NH_4^+ - NH_3$ .

Inicialmente.- Se tendrá en solución un ácido débil de concen

tracción  $C_0$ .

$$pH = \frac{1}{2} pK_{a1} - \frac{1}{2} \log C_0$$

Antes del punto de equivalencia.- Al agregar  $x C_0$  de amoniaco se formará  $x C_0$  de monocloro acetato y quedará en solución  $C_0 (1 - x)$  del ácido. Es decir, se tendrá en solución un ácido y su base conjugada, por lo que el pH será:

$$pH = pK_{a1} + \log \frac{x C_0}{C_0 (1-x)} = 2.9 + \log \frac{x}{1-x}$$

Cuando se ha llegado a la mitad de la valoración,  $x=0.5$ , se tendrá igual concentración del ácido que de la base conjugada y por lo tanto:

$$pH = pK_{a1} = 2.9$$

En el punto de equivalencia.- en este punto  $x = 1$  y se tendrá la mezcla equimolecular de la base de un sistema ( $ClCH_2CO_2^-$ ) y del ácido de otro sistema ( $NH_4^+$ ). Por lo tanto, el pH estará dado por:

$$pH = \frac{1}{2} pK_{a1} + \frac{1}{2} pK_{a2} = \frac{1}{2} (2.9 + 9.25) = 6.07$$

Después del punto de equivalencia.- ( Consideraremos que en solución no queda casi nada del ácido monocloro acético, aunque esta aproximación no es totalmente válida para este tipo de reacciones ). Al añadir un exceso de  $NH_3$  se tendrá la mezcla  $NH_3-NH_4^+$ . Si se ha agregado  $x C_0$  de amoniaco ( $x > 1$ ), en la solución habrá  $x C_0 - C_0$  de  $NH_3$  y  $C_0$  de  $NH_4^+$  que se había formado anteriormente. Por lo que el pH estará dado por:

$$pH = pK_{a2} + \log \frac{C_0 (x-1)}{C_0} = 9.2 + \log (x - 1)$$

Los datos de la valoración de ácido monoclórico acético 0.1 M con amoníaco 0.1 M se dan en la tabla siguiente:

x	pH
0	1.95
0.5	2.9
0.999	5.9
1.0	6.07
1.001	6.25
2.0	9.25

Nota. Los datos calculados para  $\pm 0.001$  del punto de equivalencia no son muy exactos porque se ha supuesto que la reacción es cuantitativa en estos puntos, lo cual no es completamente cierto en este tipo de reacciones.

Para el caso de una valoración de ácido débil con base débil o viceversa, no puede obtenerse una precisión de milésimas por medio de indicadores puesto que el cambio de pH entre  $\pm 0.001$  del punto de equivalencia es de solo 0.35 unidades de pH y el intervalo de viraje de un indicador no cabe dentro de este intervalo de pH tan pequeño. Sin embargo, la valoración es posible con una precisión de  $\pm 0.01$  pues el salto de pH en este caso es de 2.3 unidades ( el pH pasa de 4.9 a 7.2).

La curva de esta valoración se puede observar en la figura (III.5)

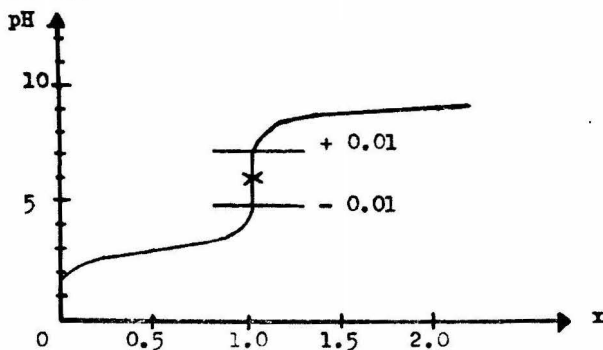
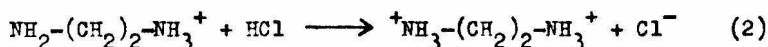
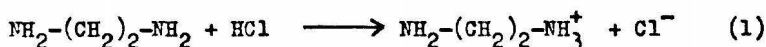


Figura (III.5)

e.- Valoraciones de polifácidos o de polibases.

Tanto en el caso de la valoración de poliácidos como en la de polibases, los razonamientos son similares. Como ejemplo se tomará la valoración de una dibase, la etiléndiamina,  $10^{-1}$  M con HCl. La reacción que se efectúa es:



Por adición del ácido se neutraliza al principio la primera - función básica ( $\text{pK}_a = 9.95$ ), que es la base más fuerte y después se neutraliza la base más débil ( $\text{pK}_a = 7.15$ ).

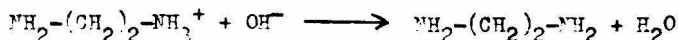
Inicialmente.- El pH está determinado por la base más fuerte o sea la etiléndiamina. El pH para la solución corresponde al pH de una base débil y está dado por:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_{a_1} + \frac{1}{2} \log C_0$$

Antes del primer punto de equivalencia.- Al agregar  $x C_0$  del ácido, se forma  $x C_0$  de la monobase y queda en solución  $C_0 - x C_0$  de la dibase. Se tiene entonces una mezcla de un ácido y su base conjugada, el pH estará dado por:

$$\text{pH} = \text{pK}_{a_1} + \log \frac{(\text{dibase})}{(\text{monobase})} = 9.95 + \log \frac{(1-x)}{x}$$

En el primer punto de equivalencia.- Casi toda la dibase se encontrará bajo la forma de monobase. Esta última especie es un anfólito ya que puede reaccionar con un ácido para dar la especie  ${}^+\text{NH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_3^+$  y también puede reaccionar con una base para dar la etiléndiamina, es decir:





El pH para una solución de un anfólitico está dado por:

$$pH = \frac{1}{2} ( pK_{a_1} + pK_{a_2} ) = \frac{1}{2} ( 9.95 + 7.15 ) = 8.55$$

Después del primer punto de equivalencia.- En esta región lo que se neutraliza con el ácido es la monobase. Al agregar  $x'C_0$  de HCl (siendo  $x' = x - 1$ ), se formará  $x'C_0$  de la especie  ${}^+NH_3-(CH_2)_2-NH_3^+$  y quedará en solución  $C_0 - x'C_0$  de la monobase. Nuevamente tenemos en solución un ácido y su base conjugada, por lo tanto:

$$pH = pK_{a_2} + \log \frac{{}^+NH_3-(CH_2)_2-NH_3^+}{{}^+NH_3-(CH_2)_2-NH_3^+} = 7.15 + \log \frac{(1-x')}{x'}$$

En el segundo punto de equivalencia.- En este punto, casi toda la monobase estará bajo la forma del diácido, cuya concentración será ahora  $C_0$ . El pH para una solución de un ácido débil está dado por:

$$pH = \frac{1}{2} pK_{a_2} - \frac{1}{2} \log C_0$$

Después del segundo punto de equivalencia.- El pH estará fijado por la cantidad de HCl que se agregue. Si se han añadido  $x'C_0$  de HCl ( $x' > 1$ ), se tendrá:

$$[H^+] = x'C_0 - C_0 \text{ (que reaccionó para formar el diácido a partir de la monobase)}$$

en donde se han despreciado los  $H^+$  provenientes del agua.

El pH estará dado por:

$$pH = - \log C_0 ( x' - 1 )$$

La tabla de datos de esta valoración se dá a continua —  
ción:

x	x'	pH
0	0	11.47
0.5	0	9.95
1.0	0	8.55
1.5	0.5	7.15
2.0	1.0	4.07
3.0	2.0	1.00

La curva de valoración se puede observar en la figura -  
(III.6).

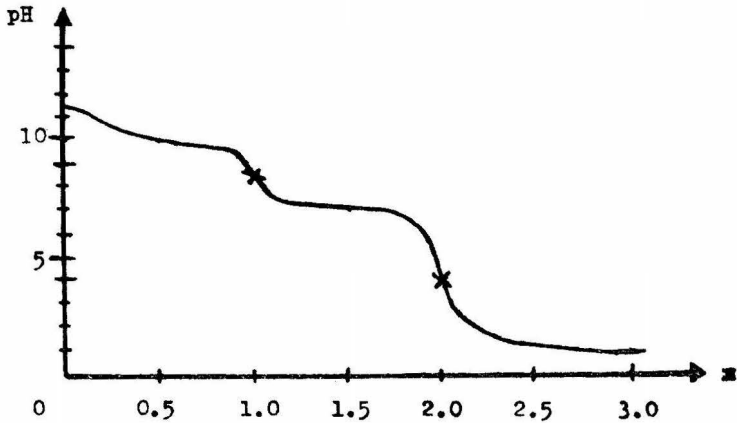


Figura (III.6)

En este tipo de valoraciones son preferibles los métodos  
instrumentales para detectar el punto de equivalencia.

### 8. Titulaciones Potenciométricas.

El potencial de una celda galvánica depende de la concentración ( actividad ) del ion ( o iones ) en la solución de la celda, y esta relación entre el potencial y la concentración se expresa por la ecuación de Nernst ( Cap. II. Inc. B.a. ). En algunos casos es posible arreglar las condiciones para que el potencial de una celda galvánica dependa únicamente de la concentración de una sola de las especies iónicas.

En una valoración potenciométrica se deben introducir dos electrodos en la solución problema. Uno de los electrodos indica la concentración del ion a valorar y se llama electrodo indicador. El otro electrodo, el cual es indiferente con respecto a los iones a valorar, sirve únicamente para determinar el potencial del primero. Este electrodo se conoce como electrodo de referencia. El potencial de la celda entera es una medida de la concentración del ion a valorar.

La forma de llevar a cabo experimentalmente esta medida es : el ion puede ser valorado y el potencial medido en función del volumen de titulante. A este método se le denomina valoración potenciométrica.

En una valoración potenciométrica el punto de equivalencia se detecta determinando el volumen en el cual se observa un gran cambio en el potencial al añadir el titulante. En la figura ( III-7) se muestra un esquema del equipo empleado en un experimento para este tipo de valoración, usando un electrodo de vidrio como electrodo indicador. Este método se emplea para todas las reacciones comunes usadas en volumetría: ácido-base, redox, precipitación y complejometría.

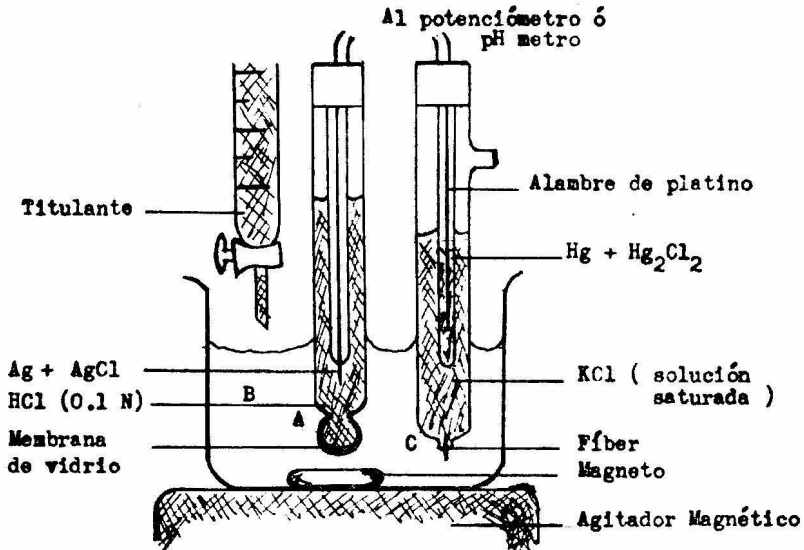


Fig. III-7. Equipo empleado en una valoración potenciométrica.

A.- Valoración ácido-base.

a.- Electrodo de hidrógeno.

De los diferentes electrodos adecuados para la determinación de la concentración del ion hidronio, el electrodo de hidrógeno, descrito en el Cap. II. Inc. B.b. , es el más obvio.

Sin embargo, no es comúnmente usado en determinaciones de rutina, ya que se observa un envenenamiento de la superficie catalítica, además existe la posibilidad de que el hidrógeno reaccione con sustancias en la solución y es de construcción problemática.

b.- Electrodo de vidrio.

Cuando dos soluciones de diferente pH están separadas por una membrana de vidrio, se establece un potencial a través de la membrana cuya magnitud depende de la diferencia en pH de las dos soluciones. Si el pH de una de estas soluciones se mantiene constante mientras el otro varía, la fem del electrodo de vidrio si -

que la siguiente ecuación :

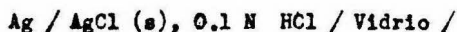
$$E_V = E_V^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{(H^+)}$$

o sea,

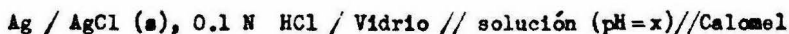
$$E_V = E_V^0 + \frac{2.3 RT}{F} \text{ pH}$$

en donde  $E_V^0$  es una constante determinada por la magnitud del pH-fijo y el arreglo particular empleado, y  $E_V$  se da en volts.

Un arreglo frecuentemente usado para la determinación del pH con un electrodo de vidrio se muestra en la figura ( III-7 ), en donde A es el electrodo de vidrio, B la solución problema, y C es un electrodo de calomel usado para completar el arreglo de la celda. El electrodo de vidrio, sumergido directamente en la solución cuyo pH se va a determinar, consiste de un bulbo construido de un vidrio especial, dentro del cual se coloca, por ejemplo ácido clorhídrico y un electrodo de plata-cloruro de plata. Esta combinación :



constituye el electrodo de vidrio. Cuando se combina con el de calomel, la celda resultante es :



La alta resistencia de la membrana de vidrio hace necesario el uso de un potenciómetro para medir el potencial. Este tipo de aparato se usa principalmente junto con el electrodo de vidrio, pero puede usarse también con otros electrodos. Los pH metros tienen una escala que lee directamente en unidades de pH. Esta escala se calibra primero, para ello se introducen los electrodos a una so-

lución reguladora de pH conocido, ajustando la escala para leer este valor. La misma escala puede usarse para una lectura directa en unidades de milivolts.

Dos electrodos de vidrio no tienen exactamente el mismo potencial, aún cuando se sumerjan en la misma solución. De hecho, se puede desarrollar un pequeño potencial en la membrana de vidrio a pesar de estar la misma solución en ambos lados de la membrana. Se cree que este efecto resulta de presiones en el vidrio, y se le conoce como " potencial asimétrico ". Debido a este efecto, es necesario calibrar la escala usando una solución reguladora (como se describe arriba ).

El electrodo de vidrio es la aproximación más cercana, hasta ahora conocida, a un electrodo universal de pH: no se envenena fácilmente, no se afecta por agentes oxidantes o reductores o por compuestos orgánicos, y además puede usarse en pequeñas cantidades de solución. Sus únicas limitaciones surgen en soluciones altamente alcalinas donde el vidrio es atacado, o en soluciones de  $\text{pH} = 9$  ó superior, donde la presencia de varios cationes, particularmente el sodio, dan lugar a que la variación del pH ( $\Delta \text{pH}$ ) no sea lineal con la concentración de iones  $\text{H}^+$ . Sin embargo, existen nuevos vidrios, en los cuales se usa litio en vez de sodio, con los cuales se han obtenido buenos resultados hasta un  $\text{pH} = 13$  ó 14.

#### c.- Reacciones de Neutralización Acido-Base en potenciometría.

Las valoraciones potenciométricas pueden aplicarse para las valoraciones de ácido-base. En una valoración potenciométrica el punto de equivalencia se encuentra por la marcada inflexión en la

curva que resulta de graficar los valores de voltaje de la celda en función del volumen de titulante añadido. La forma de la curva de valoración en el método de neutralización depende de la concentración de la sustancia a valorar y de las constantes de disociación del ácido y la base. El salto de potencial en una neutralización es mayor mientras más grande es la concentración del ácido o base valorada, y mientras más grande es su constante de disociación. La figura ( III-8 ) nos muestra curvas de valoración de ácidos de diferente fuerza con una base fuerte en presencia de -- la sal. Puede verse que la valoración de ácidos débiles da resultados peores y, el punto de equivalencia se determina con dificultad.

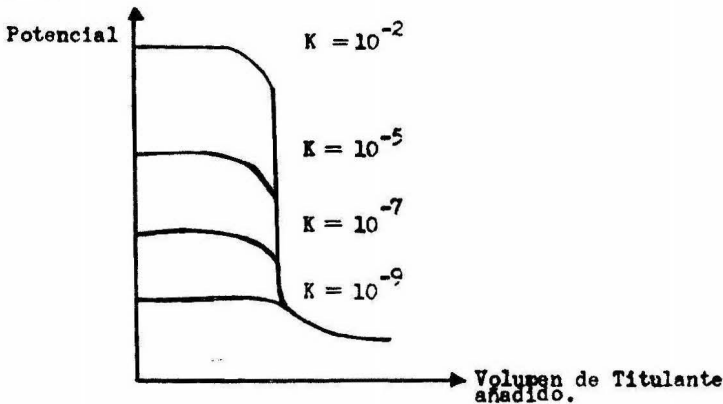


Fig. III-8. Curvas de valoración de ácidos de diferente fuerza con una base fuerte.

Los resultados obtenidos cuando se titulan ácidos débiles con bases débiles son aún peores. Las concentraciones mínimas de ácidos y bases valorables son las siguientes :

Constante de disociación del ácido	$10^{-7}$	Hasta $5 \times 10^{-7}$	Hasta $10^{-6}$	Hasta $10^{-5}$
Concentración	No titu- lable	1	0.1	0.001

Cuando se titulan ácidos y bases que contienen más de un ion  $H^+$  ó  $OH^-$ , respectivamente, se pueden observar varios saltos de potencial en la curva de valoración. En la figura ( III-9 ), se muestra una curva de valoración de una base del tipo  $M(OH)_2$ , en donde se pueden observar dos saltos de potencial.

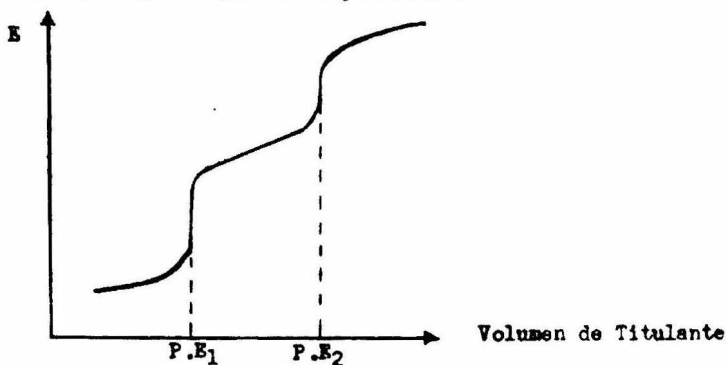


Fig. III-9. Curva de valoración de una base del tipo  $M(OH)_2$ .

Para que una curva de valoración potenciométrica dé lugar a más de un salto, las constantes del primero y segundo pasos de la disociación deben diferir lo suficientemente una de otra.

Se obtienen curvas diferentes cuando la razón de las constantes de disociación no es menor a  $10^6$ . Este es el caso de los ácidos selenioso, crómico, etc. Otros ácidos como el tartárico, carbónico, oxálico y algunos otros, para los cuales la razón es menor a  $10^6$ , se valoran como ácidos monobásicos.



CAPITULO CUARTO

COMPLEJOS

## Tema 1. Introducción al Estudio de los Complejos

### A.- Definición.

Un compuesto o ion complejo consiste de un átomo o ion central, rodeado por otros átomos, iones o moléculas, - cada uno de los cuales comparten con el ion central, por lo menos, un par de electrones.

El átomo central es generalmente un elemento de transición (elementos con orbitales "d" incompletos) y recibe el nombre de átomo nuclear y a las especies donadoras de electrones se les llama ligandos. El número de átomos ligandos coordinados al átomo central, es llamado "número de coordinación del átomo nuclear". En los elementos de transición se han observado números de coordinación desde dos hasta diez, siendo los más frecuentes cuatro y seis.

Los ligandos pueden ser moléculas neutras o aniones y pueden estar unidos al ion central en una o más posiciones, llamándose entonces, ligandos mono, bi, tri, etc., hasta hexadentados. A los ligandos que se unen al átomo central por más de una posición, se les llama en general quelatos. Algunos ejemplos son:

Ligandos monodentados:  $\text{OH}^-$  ;  $\text{F}^-$  ;  $\text{NH}_3$  ; etc.

Ligando bidentado:  $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$  (etilén-diamina)

Ligando hexadentado:  $\begin{array}{c} \text{O-CO-CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N-CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O-CO-CH}_2 \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CO-O}^- \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N-CH}_2-\text{CH}_2-\text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{CO-O}^- \end{array}$   
(etilén-diamino-tetra-acetato)

Los compuestos complejos conocidos son muchos y pueden ser aniónicos, catiónicos o neutros como se observa en los siguientes ejemplos:

Aniónico:  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$  (ion complejo ferricianuro)

Catiónicos:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{+3}$  (ion complejo hexamino-cobalto (III) )

Neutro:  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  (complejo tetracarbonil-níquel)

B) Estructura y propiedades de los compuestos complejos. Consi  
deraciones geométricas y estabilidad.

La mayoría de los complejos que se han preparado a partir de iones o átomos de los metales de transición, tienen los números de coordinación 2, 4 y 6. Los complejos con número de - coordinación dos, tienen configuraciones lineales. Este tipo - de estructura se presenta en complejos cuyo átomo central es: Ag (I), Cu (I), Au (I) y otros. Los complejos con número de - coordinación cuatro, tienen estructura tetrahédrica como en el tetracarbonil-níquel  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  o estructura cuadrada plana como en el caso de algunos complejos cuyo átomo central es: -- Ni (II), Cu (II), Pt (II), etc... . Finalmente, los complejos - de número de coordinación seis, tienen estructura tetragonal, - como en el caso del hexacloro-platino (II)  $[\text{Pt}(\text{Cl})_6]^{-4}$  o estructura octahédrica regular como en algunos complejos de -- Fe (III).

Los factores que afectan la estabilidad de los complejos - son muchos y sus interrelaciones no han sido claramente estu - diadas. Factores como temperatura y presión son especialmente - importantes cuando los ligandos son compuestos volátiles como -  $\text{NH}_3$ . En general, la naturaleza del átomo nuclear es de gran im - portancia en la estabilidad de un complejo. Se ha encontrado - que los complejos más estables están formados por cationes com - parativamente pequeños y de gran carga nuclear iónica. Iones - con estas propiedades es natural que tendrán una fuerza de a - tracción mayor por los electrones de los ligandos. La cantidad que mide dicha fuerza de atracción es el potencial iónico, de - finido por:

$$\phi = \frac{\text{carga del catión}}{\text{radio del catión en } \text{Å}^{\circ}}$$

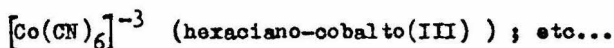
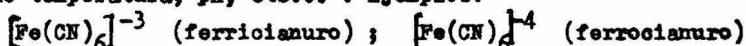
Generalmente cuando  $\phi > 2$ , la probabilidad de formación - de complejos estables es grande.

En la estabilidad de un complejo, también interviene la - naturaleza de los ligandos, así, cuanto más pequeño es el li - gando, más podrá aproximarse al ion central y más estable será

la ligadura que se forme. En el caso de ligandos cargados, tenemos que, a mayor carga, mayor fuerza de la ligadura. En el caso de moléculas neutras, el factor importante es el momento dipolo, los ligandos con momento dipolo mayor darán los complejos más estables. Finalmente, en el caso de los ligandos polidentados, los compuestos más estables se formarán cuando se obtengan anillos de cinco o seis miembros.

De la discusión anterior se puede observar que con respecto a sus propiedades, los compuestos complejos se pueden clasificar en los tres grupos siguientes:

1<sup>o</sup>. Complejos perfectos.- Son muy estables y prácticamente no liberan partículas al estar en disolución acuosa. Sin embargo pueden llegar a disociarse por efecto de variaciones fuertes de temperatura, pH, etc... . Ejemplos:



2<sup>o</sup>. Complejos poco estables.- También considerados como asociación de iones. Este tipo de complejos, prácticamente no tienen existencia en disolución acuosa pues se disocian completamente de manera que la solución adquiere las propiedades de los iones constituyentes. Por ejemplo los complejos con  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , o  $\text{NH}_4^+$  que son completamente inestables, también los complejos con ligandos como  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y otros quedan en general complejos poco estables.

3<sup>o</sup>. Complejos medianamente estables.- Este tipo de complejos en disolución acuosa dan parcialmente los iones que los constituyen por lo que las propiedades de la solución son a la vez, las de los iones y las del complejo. Por ejemplo  $\text{Fe}^{2+}$ .

### C) Enlaces en complejos de transición.

El factor distintivo de los enlaces en los complejos de transición, es la intervención de los orbitales "d" en las ligaduras, de lo cual resultan efectos magnéticos y características espectroscópicas (color) en los complejos.

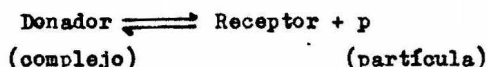
Las interpretaciones de estos fenómenos en los complejos de transición se han basado en los conceptos de enlace iónico

enlace de valencia y orbitales moleculares, dando lugar a las teorías de: El campo cristalino, El enlace de valencia y El campo ligando respectivamente. Estas teorías no serán tratadas en este curso.

2.- Los compuestos complejos en solución. Transferencia de iones y de moléculas polares.

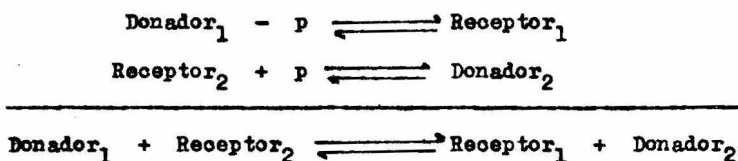
A) Introducción a las reacciones de intercambio de iones.

Un complejo que puede ceder una partícula, es un donador de dicha partícula, según se puede observar en el equilibrio siguiente:

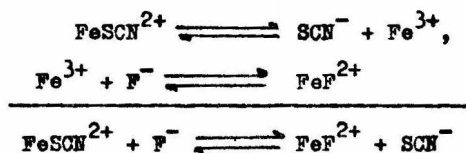


De acuerdo con esta definición, todo compuesto en solución es en principio un complejo.

En general, para que un donador, Donador<sub>1</sub>, ceda una partícula, es necesario que coexista un receptor, Receptor<sub>2</sub>, se tendrá:



Ejemplo:



B) Hidrólisis

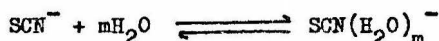
El agua puede actuar como receptor de las partículas cargadas, polares o polarizables. A la fijación de la partícula por el agua se le llama hidrólisis y entraña la disociación del complejo. El agua puede ceder únicamente las partículas iónicas H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup> u O<sup>2-</sup> con las cuales pueden llegar a formarse complejos.

Ejemplo/ : El Hg(SCN)<sub>3</sub><sup>-</sup> se disuelve en agua donando la —

partícula  $\text{SCN}^-$ :



el agua fija la partícula  $\text{SCN}^-$  quedando el ion hidratado:



Por lo tanto, la disolución es:



También el  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  está hidratado, por lo que es posible simplificar la escritura suprimiendo el agua de la reacción general.

### C) Estabilidad de los complejos

a.- Definición de la constante de disociación de los complejos ( $K_o$ ).

Al equilibrio:



le corresponde la  $K_o$  siguiente:

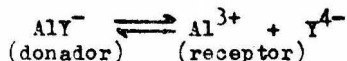
$$K_o = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]}{[\text{FeSCN}^{2+}]} \quad ; \quad \text{p}K_o = -\log K_o$$

que define la fuerza del donador y del receptor. Es decir,  $K_o$  (o  $\text{p}K_o$ ) es la magnitud que caracteriza la fuerza de los pares receptor-donador. Cuanto más grande sea  $K_o$ , o más pequeño  $\text{p}K_o$ , más fuerte es el donador. Si el donador es fuerte, cede fácilmente partículas y el complejo es poco estable.

Un receptor puede reaccionar con un donador cuyo  $\text{p}K_o$  sea más débil. Entre mayor sea la diferencia entre los  $\text{p}K_o$ , la reacción es más cuantitativa.

b.- Concentraciones del complejo puesto en disolución.

Ejemplo: Disolución de  $\text{AlY}^-$



Donde  $Y^{4-}$  representa al ion etilén-diamino-tetra-acetato (EDTA).

$$K_o = \frac{[Al^{3+}][Y^{4-}]}{[AlY^-]}$$

$$[Y^{4-}] = K_o \frac{[AlY^-]}{[Al^{3+}]}$$

Sea  $c$  la concentración inicial total de  $AlY^-$ , es decir:

$$c = [AlY^-] + [Y^{4-}] \quad \text{de donde: } [AlY^-] = c - [Y^{4-}]$$

y sea  $c'$  la concentración de  $Al^{3+}$  que se agrega a la disolución.

$$[Al^{3+}]_{total} = [Al^{3+}]_{agregado} + [Al^{3+}]_{proveniente de la disociación de } AlY^-$$

Se deduce:

$$[Al^{3+}]_{total} = c' + [Y^{4-}]$$

Ya que el  $Al^{3+}$  proveniente de la disociación de  $AlY^-$  es igual a la cantidad formada de  $Y^{4-}$ . Por lo tanto tendremos:

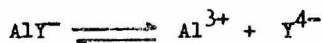
$$[Y^{4-}] = K_o \frac{c - [Y^{4-}]}{c' + [Y^{4-}]} \quad (IV.1)$$

c.- Fórmulas.

$\alpha$ ) Disolución amortiguadora de  $Y^{4-}$ . Se forma por una solución de  $AlY^-$  a la que se agrega  $Al^{3+}$ .

$$[Y^{4-}] = K_o \frac{c - [Y^{4-}]}{c' + [Y^{4-}]}$$

La concentración de  $Y^{4-}$  es despreciable frente a  $c$  y  $c'$  ya que el equilibrio:



está desplazado hacia la izquierda (complejo muy estable). —

Por lo tanto:

$$[Y^{4-}] = K_o \frac{c}{c'}$$

$$-\log [Y^{4-}] = -\log K_o - \log c + \log c'$$

$$pY = pK_o + \log \frac{c'}{c} \quad (\text{IV.2})$$

β) Disolución de  $AlY^-$ :

Se aplica la fórmula general (1) pero con  $c' = 0$ .

$$[Y^{4-}] = K_o \frac{c - [Y^{4-}]}{[Y^{4-}]}$$

como  $c \gg [Y^{4-}]$  tendremos:

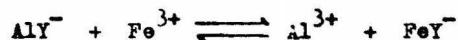
$$[Y^{4-}]^2 = K_o c$$

$$pY = \frac{1}{2} pK_o - \frac{1}{2} \log c \quad (\text{IV.3})$$

γ) Disolución de  $Al^{3+}$ . No se puede formar el complejo, ya que no hay  $Y^{4-}$ . Por lo tanto  $pY$  no está definido.

δ) Disolución de un donador<sub>1</sub> y un receptor<sub>2</sub>.

La reacción:



indica que:

1.- En todos los casos:  $[Al^{3+}] = [FeY^-]$

2.- Únicamente en el punto de equivalencia:  $[AlY^-] = [Fe^{3+}]$ .

por lo tanto:

$$K_{o1} = \frac{[Al^{3+}][Y^{4-}]}{[AlY^-]} \quad K_{o2} = \frac{[Fe^{3+}][Y^{4-}]}{[FeY^-]}$$

$$K_{o1} K_{o2} = \frac{[Al^{3+}][Fe^{3+}][Y^{4-}]^2}{[AlY^-][FeY^-]}$$

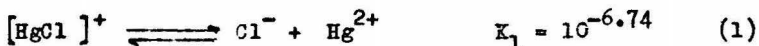
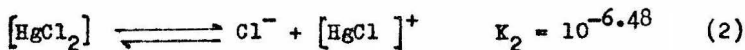
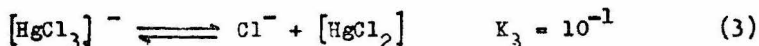
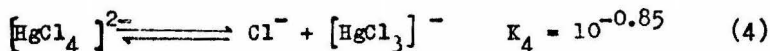


$$K_{c_1} K_{c_2} = [Y^{4-}]^2$$

$$pY = \frac{pK_{c_1} + pK_{c_2}}{2} \quad (IV.4)$$

D) Complejos sucesivos.

Los policomplejos ceden sucesivamente sus partículas. Por ejemplo:



El complejo con  $pK_1$  es donador en la reacción (1) y receptor en la reacción (2), es decir, es un anfótero. De la misma forma, los complejos con  $pK_2$  y  $pK_3$  son también anfóteros. En el caso de los complejos sucesivos casi siempre se verifica que:

$$pK_1 \geq pK_2 \geq pK_3 \geq pK_4 \geq \dots$$

E) Enmascaramiento de los iones.

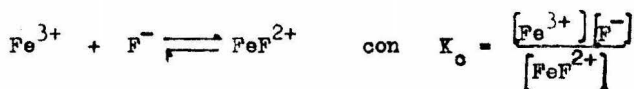
El término enmascaramiento, aplicado a un constituyente en una solución, significa que se lo hace reaccionar químicamente con alguna sustancia añadida (agente enmascarante) para que no pueda tomar parte en alguna reacción química subsecuente. Un ion metálico puede enmascarse por precipitación, por formación de complejos o por oxidación o reducción.

En el enmascaramiento por precipitación, el metal o metales interferentes se precipitan en alguna forma. El precipitado no se separa de la solución por filtración, sino que se procede directamente a la valoración de la sustancia que se desea determinar. El enmascaramiento por precipitación tiene como defectos la coprecipitación parcial del metal a valorar y la adsorción del indicador sobre el precipitado lo que —

produce un falso punto final.

La mayoría de los casos de enmascaramiento dependen de la formación de complejos estables y solubles. El agente enmascarante debe ser, por lo tanto, un agente complejante selectivo que reaccionará tan poco como sea posible con el metal M que se va a valorar, pero que se combinará fuertemente con el metal interferente M'.

Consideremos, por ejemplo, el hierro férrico, al cual se añade poco a poco  $F^-$ . Se obtiene el complejo fluoruro férrico, estableciéndose el equilibrio:

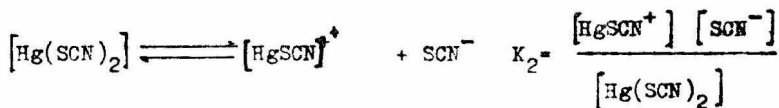
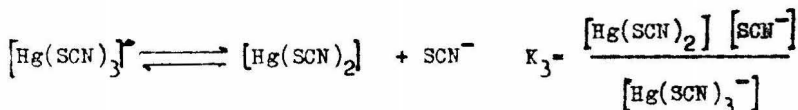
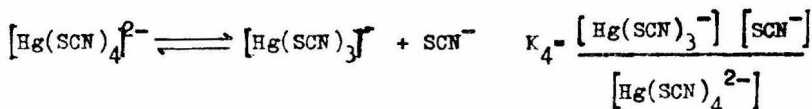


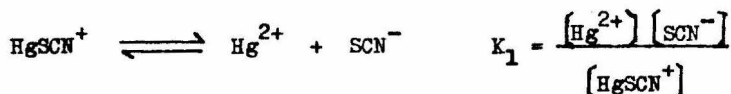
de donde:

$$[Fe^{3+}] = K_o \frac{[FeF^{2+}]}{[F^-]}$$

De esta última expresión se observa que  $Fe^{3+}$  varía de acuerdo al valor de  $K_o$  y a la cantidad de iones fluoruro añadidos. Cuanto más estable es el complejo y más iones  $F^-$  se han añadido, menor es  $[Fe^{3+}]$ . Es decir, las propiedades de  $Fe^{3+}$  desaparecen poco a poco y este ion cada vez se pone menos de manifiesto.

En el caso más común de los complejos sucesivos, por ejemplo el  $Hg(SCN)_4^{2-}$ , se tiene:





Si llamamos  $c$  a la concentración total de  $\text{Hg}^{2+}$ , se tiene:

$$c = \text{Hg}^{2+} + \text{HgSCN}^+ + \text{Hg}(\text{SCN})_2 + \text{Hg}(\text{SCN})_3^- + \text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$$

$$c = \text{Hg}^{2+} \left[ 1 + \frac{(\text{SCN}^-)}{K_1} + \frac{(\text{SCN}^-)^2}{K_1 K_2} + \frac{(\text{SCN}^-)^3}{K_1 K_2 K_3} + \frac{(\text{SCN}^-)^4}{K_1 K_2 K_3 K_4} \right]$$

Si:  $\text{p}K_1 = 10$ ;  $\text{p}K_2 = 9$ ;  $\text{p}K_3 = 1.7$ ;  $\text{p}K_4 = 0.6$  y  $\text{SCN}^- = 10^{-4}$

$$c = \text{Hg}^{2+} \left[ 1 + 10^6 + 10^{11} + 10^{8.7} + 10^{5.3} \right]$$

Todos los términos son despreciables frente a  $10^{11}$ , es decir, el complejo  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  es el que predomina y:

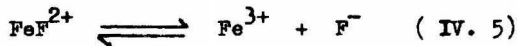
$$\text{Hg}^{2+} = \frac{c}{10^{11}} = 10^{-11} c$$

El  $\text{Hg}^{2+}$  se enmascara casi completamente al agregar  $\text{SCN}^-$  y se encuentra predominantemente bajo la forma  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ .

### 3. Complejos y Acidez

Es interesante observar que, a menudo, cuando se actúa sobre el pH de la disolución de un complejo, se actúa también sobre la disociación aparente del mismo. Por ejemplo, consideremos el complejo  $\text{FeF}^{2+}$ :

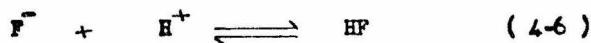
En el agua se tiene,



con:

$$K_c = \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{F}^-]}{[\text{FeF}^{2+}]}$$

como  $F^-$  es una base, se tiene el equilibrio :



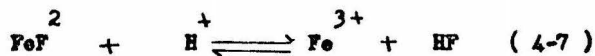
con

$$K_a = \frac{[F^-][H^+]}{[HF]}$$

Si a una solución del complejo  $FeF^{2+}$  se le añade un ácido,-- los iones  $F^-$  desaparecen, los equilibrios ( 4-5 ) y ( 4-6 ) se desplazan hacia la derecha, los iones complejos se disocian y aparecen iones  $Fe^{3+}$ .

De forma paralela, si a una solución de HF se le añaden iones  $Fe^{3+}$ , desaparecerán iones  $F^-$  para dar  $FeF^{2+}$ , los equilibrios ( 4-6 ) y ( 4-5 ) se desplazarán hacia la izquierda, el HF se disociará y aparecerán iones  $H^+$ .

Del equilibrio global :



con

$$K = \frac{[Fe^{3+}][HF]}{[FeF^{2+}][H^+]} = \frac{K_c}{K_a}$$

Se observa que el complejo  $FeF^{2+}$  se destruye en medios ácidos y que el ácido HF se disocia por adición de  $Fe^{3+}$ .

#### A.- Influencia del pH sobre los equilibrios de los complejos.

Suponiendo que se introduce el complejo  $FeF^{2+}$  a la concentración total c, de manera que el complejo sea suficientemente estable para poder escribir,  $[FeF^{2+}] \approx c$ . Por otra parte, la con-

concentración total de flúor es igual a la concentración del hierro.

$$\begin{aligned} (\text{FeF}^{2+}) + (\text{F}^-) + (\text{HF}) &= (\text{FeF}^{2+}) + (\text{Fe}^{3+}) \\ (\text{F}^-) + (\text{HF}) &= (\text{Fe}^{3+}) \end{aligned}$$

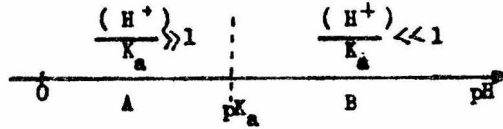
Con las constantes  $K_c$  y  $K_a$  de las relaciones (4-5) y (4-6) y eliminando  $(\text{F}^-)$  entre las cuatro relaciones, se tiene :

$$\begin{aligned} (\text{FeF}^{2+}) &\propto c \\ (\text{Fe}^{3+})(\text{F}^-) &= cK_c \\ (\text{HF}) + (\text{F}^-) &= (\text{Fe}^{2+}) \quad ; \quad \text{HF} = \frac{(\text{F}^-)(\text{H}^+)}{K_a} \\ (\text{Fe}^{3+}) &= (\text{F}^-) \left[ 1 + \frac{(\text{H}^+)}{K_a} \right] \\ (\text{Fe}^{3+})^2 &= cK_c \left[ 1 + \frac{(\text{H}^+)}{K_a} \right] \\ (\text{Fe}^{3+}) &= \sqrt{cK_c \left[ 1 + \frac{(\text{H}^+)}{K_a} \right]} \end{aligned}$$

Esta fórmula sólo es válida para complejos que permanecen estables. De ella se observa que  $(\text{Fe}^{3+})$  depende de la concentración inicial, del pH, de la constante de estabilidad del complejo y de la constante del par ácido-base en cuestión.

NOTA.- A partir de este inciso se trabaja con concentraciones en lugar de actividades.

a.- Influencia del pH.-



) Cuando  $\text{pH} < \text{p}K_a$ ,  $1$  se hace despreciable frente a  $\frac{(\text{H}^+)}{K_a}$

y se tiene :

$$(\text{Fe}^{3+}) = \sqrt{cK_c \frac{(\text{H}^+)}{K_a}}$$

) Cuando  $\text{pH} > \text{p}K_a$  o  $(\text{H}^+) < K_a$ ,  $\frac{(\text{H}^+)}{K_a}$  se hace despreciable frente a  $1$ , y tenemos :

$$(\text{Fe}^{3+}) = \sqrt{cK_c}$$

El pH no actúa más sobre la disociación del complejo.

Estos resultados se observan en la figura (IV-1), en donde se representa la estabilidad aparente del complejo  $\text{FeF}^{2+}$  en función del pH.

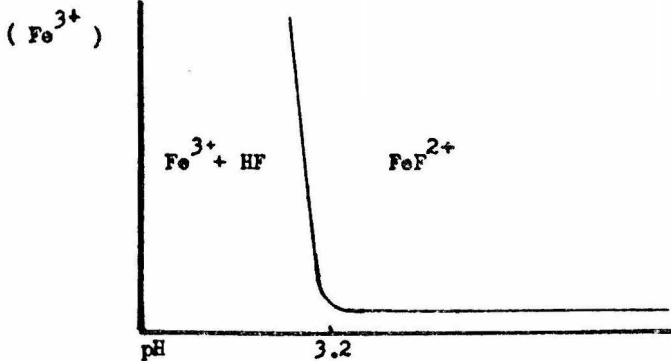


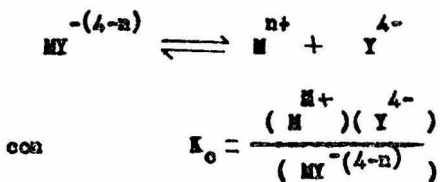
Fig. IV-1. Estabilidad aparente del complejo  $\text{FeF}^{2+}$  en función del pH.

b.- Influencia de  $K_a$  . De manera general, el pH a partir del cual el complejo empieza a destruirse es igual a  $pK_a$  . Existen complejos ( como por ejemplo, el carbonato,  $pK_a = 13.3$  ) - cuya destrucción comienza ya en medios alcalinos. Con iones muy poco básicos ( por ejemplo,  $Cl^-$  ) los complejos no están influidos por las variaciones de pH.

c.- Influencia de  $K_o$  . Los complejos inicialmente poco estables se destruyen fácilmente en medios ácidos. Por ejemplo :  $S^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$  y  $NH_3$  . La destrucción de complejos muy estables no es apreciable ni a  $pH = 0$ . Ejemplos :  $Fe(CN)_6^{4-}$ ,  $Ag(CN)_2^-$  y  $Co(NH_3)_6^{3+}$  .

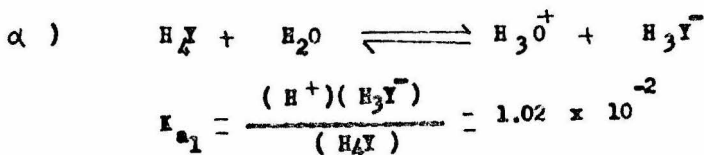
d.- Caso del ácido etilendiamino tetracético.

Consideremos el equilibrio siguiente :

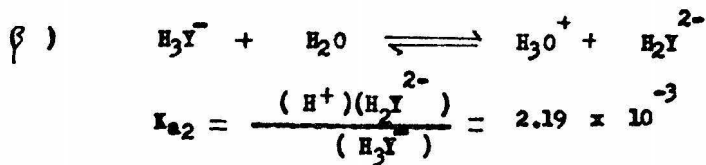


donde  $Y^{4-}$  representa al ácido etilendiaminotetracético ( EDTA ).

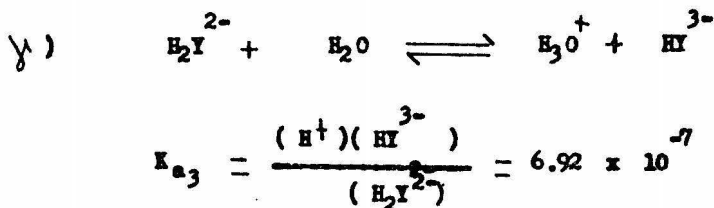
Por otro lado, se tienen las cuatro constantes de ionización del  $H_4Y$  :



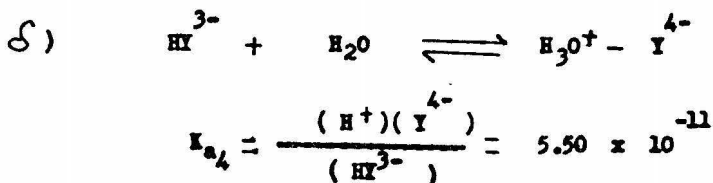
$$\gamma \quad pK_{a1} = 1.99$$



$$\gamma \quad pK_{a2} = 2.67$$



$$\gamma \quad pK_{a3} = 6.16$$



$$\gamma \quad pK_{a4} = 10.26$$

La distribución de las especies del EDTA en función del pH se da en la figura (IV-2).



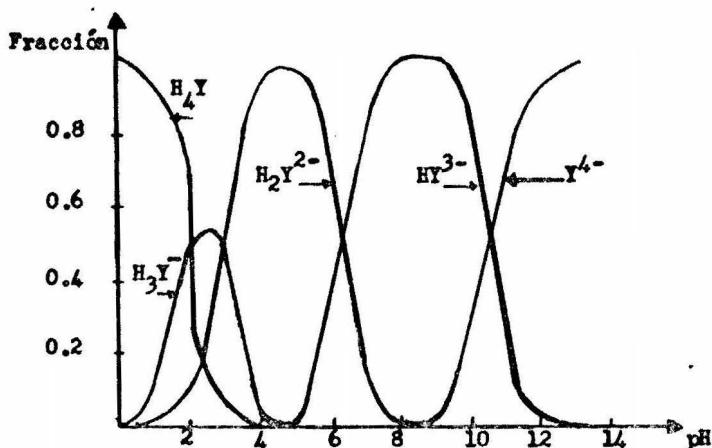
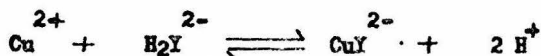


Fig. IV-2. Distribución de las especies del EDTA en función del pH.

De lo anterior, se observa que el  $H_3O^+$  compite con el ion metálico por el EDTA, de manera que a un valor dado de pH, la tendencia a formar el complejo M - EDTA no se puede obtener directamente de  $K_c$ . Por ejemplo, a  $pH = 4$  predomina la especie  $H_2Y^{2-}$ , y la reacción con un ion metálico ( $Cu^{2+}$ ) es :



La reacción dependerá del pH, es decir, a un pH menor el equilibrio estará desplazado hacia la izquierda, o sea, que habrá un pH abajo del cual la valoración de  $Cu^{2+}$  con EDTA no será posible. El cálculo de este valor resulta de una gráfica obtenida por el método siguiente:

En cada una de las  $K_a$  del EDTA se busca tener la concentración de cada especie en función únicamente de  $Y^{4-}$

$$(HY^{3-}) = \frac{(H_3O^+)(Y^{4-})}{K_{a4}}$$

$$(H_2Y^{2-}) = \frac{(H_3O^+)(HY^{3-})}{K_{a3}} = \frac{(H_3O^+)^2(Y^{4-})}{K_{a3}K_{a4}}$$

$$(H_3Y^-) = \frac{(H_3O^+)(H_2Y^{2-})}{K_{a2}} = \frac{(H_3O^+)^3(Y^{4-})}{K_{a2}K_{a3}K_{a4}}$$

$$(H_4Y) = \frac{(H_3O^+)(H_3Y^-)}{K_{a1}} = \frac{(H_3O^+)^4(Y^{4-})}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}}$$

Sea  $Y'$  la concentración total de EDTA libre, independiente ---  
mente de su estado de ionización :

$$(Y') = (Y^{4-}) + (HY^{3-}) + (H_2Y^{2-}) + (H_3Y^-) + (H_4Y)$$

$$(Y') = (Y^{4-}) \left[ 1 + \frac{(H_3O^+)}{K_{a4}} + \frac{(H_3O^+)^2}{K_{a4}K_{a3}} + \frac{(H_3O^+)^3}{K_{a4}K_{a3}K_{a2}} + \frac{(H_3O^+)^4}{K_{a4}K_{a3}K_{a2}K_{a1}} \right]$$

Se llamará  $\alpha$  a la porción entre paréntesis que es función ú-  
nicamente del pH :

$$(Y') = (Y^{4-}) \alpha \qquad (Y^{4-}) = \frac{(Y')}{\alpha}$$

Calculando  $\alpha$  para diferentes valores de pH, se obtiene la gráfica de pH contra el logaritmo de  $\alpha$ , figura (IV-3). -----  
Sustituyendo  $(Y^1) / \alpha$  por  $(Y^{4-})$  en  $K_c$  de un complejo ---  
M - EDTA, se tiene :

$$K_c = \frac{(M^{n+})(Y^1)}{(MY^{-(4-n)})\alpha} ; \quad K_{\text{efectiva}} = \frac{L}{K_c \alpha} = \frac{(MY^{-(4-n)})}{(M^{n+})(Y^1)}$$

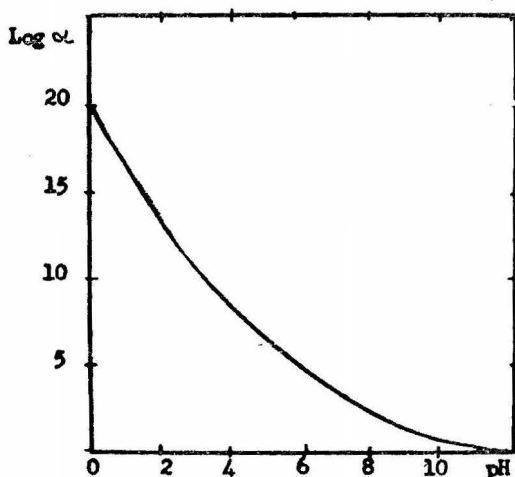
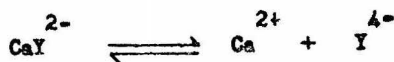


Fig.IV-3. Gráfica de pH contra el logaritmo de  $\alpha$ .

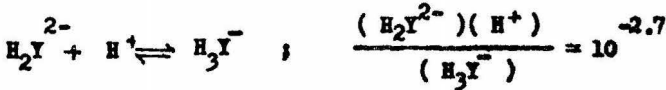
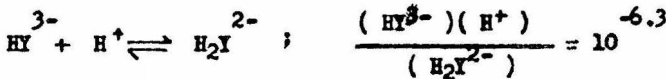
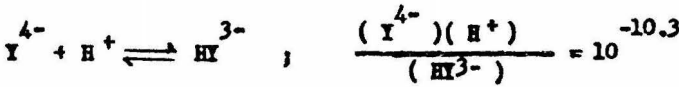
A continuación trataremos un ejemplo práctico : consideremos que se añade una solución de EDTA  $10^{-1}$  M a una solución de una sal de calcio  $10^{-2}$  M y se desea calcular  $pCa = -\log Ca^{2+}$  en función del pH.  $CaY^{2-} / Ca^{2+}$ ,  $pK_c = 10.7$ ;  $H_4Y$   $pK_4 = 2.0$ ,  $pK_3 = 2.7$ ,  $pK_2 = 6.2$  y  $pK_1 = 10.3$ .

Sea el complejo de  $Ca^{2+}$  con EDTA, tenemos :

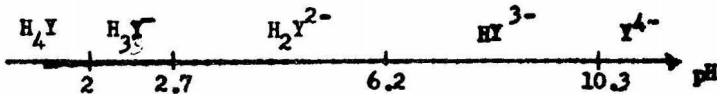


con 
$$\frac{(Ca^{2+})(Y^{4-})}{(CaY^{2-})} = 10^{-10.7}$$

$Y^{4-}$  es una base :



Se deducen los dominios de predominancia de las diferentes formas del EDTA en función del pH.



El complejo  $CaY^{2-}$  se disocia más y más en los medios ácidos a partir de  $pH = 10.3$ .

El balance de las masas se escribe :

$$(Y)_{total} = (Y^{4-}) + (HY^{3-}) + (H_2Y^{2-}) + (H_3Y^{-}) + (H_4Y) + (CaY^{2-})$$

$$(Y)_{total} = 10^{-1}$$

$$(Ca(II))_{total} = (Ca^{2+}) + (CaY^{2-}) = 10^{-2}$$

$(CaY^{2-}) \leq 10^{-2}$ , por esta razón se desprecia en el balance

de las masas, entonces se tiene :

$$(Y^{4-}) \left[ 1 + 10^{10.3} (H^+) + 10^{16.5} (H^+)^2 + 10^{19.2} (H^+)^3 + 10^{21.2} (H^+)^4 \right] = 10^{-1}$$

$$y \quad (Ca^{2+}) \left[ 1 + 10^{10.7} (Y^{4-}) \right] = 10^{-2}$$

de donde :

$$(Ca^{2+}) = \frac{10^{-2}}{1 + \frac{10^{9.7}}{1 + 10^{10.3}(H^+) + 10^{16.5}(H^+)^2 + 10^{19.2}(H^+)^3 + 10^{21.2}(H^+)^4}}$$

$$y \quad pCa = -\log (Ca^{2+})$$

$$pCa = 2 + \log \left[ 1 + \frac{10^{9.7}}{1 + 10^{10.3}(H^+) + 10^{16.5}(H^+)^2 + 10^{19.2}(H^+)^3 + 10^{21.2}(H^+)^4} \right]$$

Simplificaciones que aparecen según el intervalo de pH considerado :

)  $pH > 10.3$  todos los términos en  $H^+$  son despreciables-- frente a 1 :

$$pCa = 2 + \log 10^{9.7} = 11.7$$

)  $6.26 < pH < 10.3$  la forma  $HY^{3-}$  predomina y no queda más que el término en  $(H^+)$  :

$$pCa = 2 + \log \frac{10^{9.7}}{10^{10.3}(H^+)}$$

$$pCa = 1.4 + pH$$

)  $2.7 < pH < 6.2$   $H_2Y^{2-}$  predomina, no queda más que el término en  $(H^+)^2$  :

$$pCa = 2 + \log \frac{10^{9.7}}{10^{16.5}(H^+)^2}$$

$$pCa = -4.8 + 2pH$$

Se calcula el pH para el cual  $pCa = 2$  ( complejo totalmente di  
sociado )  $2 = -4.8 + 2pH \implies pH = 3.4$

Se traza el diagrama  $pCa = f( pH )$ , 99% del calcio está acom  
plejado por encima de  $pH = 4.4$  ( figura IV-4 ).

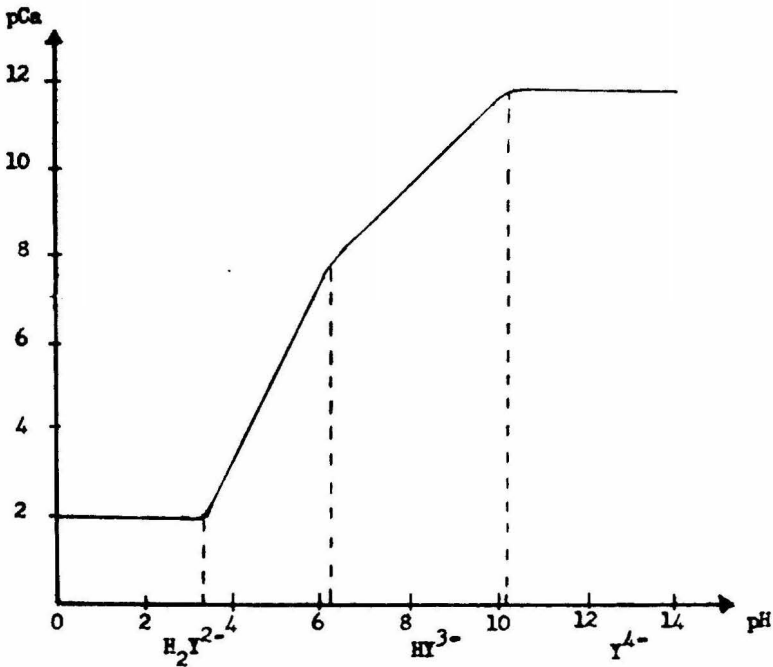


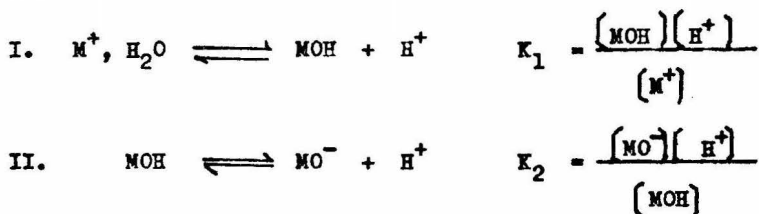
Fig.IV-4. Gráfica que representa  $pCa = f( pH )$ .

B.- Complejos con los iones del agua.

El agua puede ceder  $H^+$ ,  $H_2O$ ,  $OH^-$  y  $O^{2-}$ . Los complejos con  $H^+$  son ácidos. Todos los iones forman complejos con  $H_2O$  ( solvata ción ). Los  $HO^-$  y  $O^{2-}$  forman numerosos complejos que dadas sus -

propiedades ácido-básicas, sufren influencia del pH.

Por ejemplo, sea el catión hidratado  $M^+$ ,  $H_2O$  un poliacido:



En medio ácido los dos equilibrios se desplazan hacia la izquierda. Partiendo de los medios básicos hacia los ácidos, se tiene la predominancia del  $MO^-$ ,  $MOH$  y  $M^+$  sucesivamente.

#### 4. Valoraciones e Indicadores.

##### A.- Introducción.

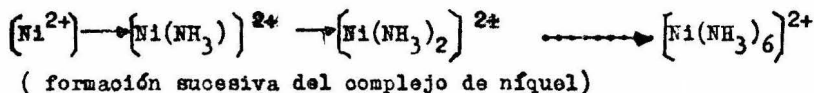
Para que una reacción sirva de base para una valoración, se requiere:

- La reacción debe ser rápida
- Debe efectuarse estequiométricamente
- El cambio de energía libre en la reacción debe ser negativo y de un valor absoluto suficientemente grande.

Sin embargo, estas condiciones no son siempre satisfechas en el caso de la formación de complejos metálicos. Así, encontramos reacciones muy lentas como es el caso de la formación de complejos inertes tales como los formados por Co (III) y Cr (III) o reacciones muy rápidas como en los complejos muy lábiles pero con ligaduras tan débiles que no se satisface la condición (c) y también se presentan casos en los que los complejos se forman en pasos sucesivos que se superponen haciendo muy difícil la detección del punto de equivalencia.

Se pueden tener condiciones más favorables para estas valoraciones si los ligandos requeridos por el catión metálico están unidos como por ejemplo en una poliamina orgánica o en los ácidos amino policarboxílicos cuyo representante más utilizado es el EDTA (ácido etilen diamino tetra acético). Utilizando agentes complejantes de este tipo, la estequiometría

de la formación de complejos se simplifica y por consecuencia se eliminan los pasos intermedios así que el catión metálico no requerirá cuatro o seis moléculas de amoníaco, por ejemplo, sino únicamente una sola molécula de poliamina ( como la pentán-etilén-hexamina ).



Como se dijo anteriormente, este tipo de ligandos reciben el nombre de quelatos. El efecto quelato es el incremento de estabilidad del complejo quelato en comparación con la estabilidad del complejo correspondiente formado con ligandos unidentados. Matemáticamente es igual a la razón de las constantes de equilibrio de las reacciones de formación sucesiva y la reacción de formación en un paso. En el ejemplo del níquel esto sería:

$$K_1 = \sum_{j=1}^6 K_j = \frac{[Ni(NH_3)_6]^{2+}}{[Ni^{2+}][NH_3]^6} = 3 \times 10^8$$

$$K_2 = \frac{[Ni(\text{hexamina})^{2+}]}{[Ni^{2+}][\text{hexamina}]} = 2 \times 10^{19}$$

$$\text{Efecto quelato} = \log \frac{K_2}{K_1} = 10.8$$

en la figura ( IV.5) se puede observar el efecto de la formación de quelatos en una valoración. El  $Ni^{2+}$  se valora en un caso con  $NH_3$  y en el otro con la hexamina. En todos los casos, la concentración total de níquel es de  $10^{-3}$ . El  $NH_4Cl$  agregado tiene por objeto evitar el cambio de pH que conduci--



ría a la precipitación de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  .

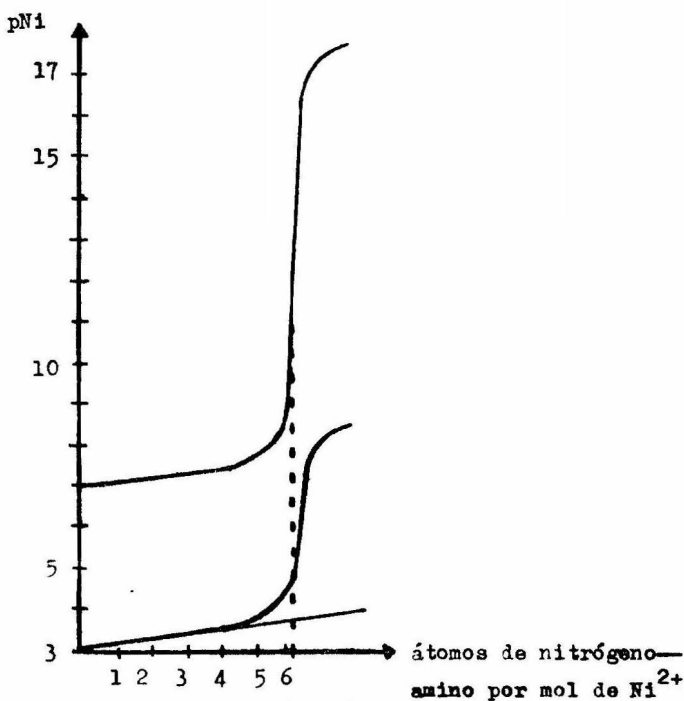


Figura (IV.5)

- A. Valoración de  $\text{Ni}^{2+}$  con  $\text{NH}_3$  en presencia de  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $10^{-1}$  M.
- B. Valoración de  $\text{Ni}^{2+}$  con hexamina en presencia de  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $10^{-1}$  M
- C. Valoración de  $\text{Ni}^{2+}$  con hexamina en presencia de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y  $\text{NH}_4\text{OH}$  ambos  $10^{-1}$  M.

En la curva A se observa que al punto de equivalencia, - la concentración de  $\text{Ni}^{2+}$  ha caído solo a un quinto de su valor inicial y el punto de equivalencia no está caracterizado por un cambio marcado de pNi.

En la curva B el cambio en el pNi es notorio, pero no ocurre exactamente en el punto de equivalencia pues cuando todo el  $\text{Ni}^{2+}$  se encuentra complejado, el valor del pH comienza a subir marcadamente de manera que la estabilidad del complejo aumenta.

Durante una valoración con agentes complejantes, muchas-

veces conviene no solo mantener el pH constante sino también escoger un valor alto para él. Esto se muestra en la figura C donde el medio es un amortiguador de pH 9.3. La adición inicial de  $\text{NH}_4\text{OH}$  compleja el níquel, por supuesto, de modo que el pNi aumenta y la curva empieza a un pNi mayor. Durante la valoración, el complejo con amoniaco se transforma gradualmente en el complejo con hexamina y finalmente se obtiene un cambio de pNi que ocurre exactamente en el punto de equivalencia estequiométrico y es bastante marcado.

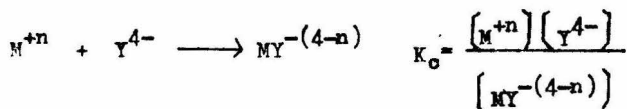
### B.- Valoraciones.

#### a.- Con ligandos unidentados.

Como se ha visto anteriormente, este tipo de valoraciones son usadas muy raramente debido a la formación de complejos sucesivos y a la dificultad, consecuente, de detección del punto de equivalencia, por lo que su estudio carece de interés.

#### b.- Con ligandos polidentados (quelatos).

Las valoraciones de este tipo utilizan como agente complejante más común el EDTA ( $\text{H}_4\text{Y}$ ). La reacción general que se efectúa es:



Como se estudió anteriormente, en este equilibrio influye mucho el pH por lo que normalmente las soluciones de iones metálicos que se valoran con EDTA están amortiguadas para que el pH permanezca constante aun cuando se liberen iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  al formarse el complejo. En ocasiones se ajusta el pH a un valor bajo para ganar selectividad en las valoraciones, pues a valores muy bajos de pH, solo los iones metálicos que forman complejos muy estables con EDTA pueden ser valorados. Por otro lado, la hidrólisis de muchos iones metálicos puede dar lugar a precipitación de hidróxidos a pH muy alto.

Ejemplos de curvas de valoración de  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  y  $Ba^{2+}$  con EDTA a varios pH se muestran en la figura (IV.6).

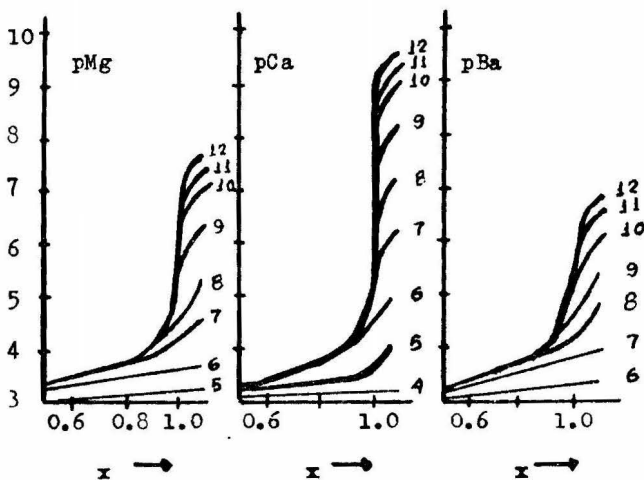


Figura (IV.6)

$x$  = número de moles de agente complejante añadidas por mol de ion metálico total.

(Los parámetros en las curvas representan los diferentes valores de pH).

c.- Cálculo de una curva de valoración por complejometría.

Consideremos el problema siguiente: Se tienen 50 ml de una solución  $10^{-1}$  M de  $Mg^{2+}$  en una solución amortiguadora de pH 10 y se valoran con solución de EDTA  $10^{-1}$  M. Calcular la curva de valoración dados los siguientes datos:

$K_o$  del  $MgY^{2-} = 2.04 \times 10^{-9}$

$\log \alpha$  (obtenido de la curva de pH vs.  $\log \alpha$ ) = 0.46

de donde  $\alpha = 2.9$

De los datos anteriores podemos obtener la constante efectiva:

$$K_{\text{efectiva}} = K_o \times \alpha = 2.04 \times 10^{-9} \times 2.9 = 5.8 \times 10^{-9}$$

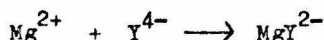
Inicialmente, antes de agregar EDTA, el valor del pMg es:

$$\text{pMg} = -\log (\text{Mg}^{2+}) = -\log 10^{-1} = 1$$

El número de moles iniciales de  $\text{Mg}^{2+}$  es:

$$10^{-1} \frac{\text{mmol}}{\text{ml}} \times 50 \text{ ml} = 5 \text{ mmol}$$

Al agregar EDTA, la reacción que se efectúa es:



Esta reacción se lleva a cabo cuantitativamente hasta puntos muy cercanos del punto de equivalencia ya que la constante de descomposición del complejo es del orden de  $10^{-9}$ . Sea  $V$  el volumen de solución  $10^{-1} \text{ M}$  de EDTA que se ha añadido, el número de mmol agregadas de titulante será:

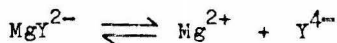
$$y = \text{mmol de EDTA añadidas} = 10^{-1} \frac{\text{mmol}}{\text{ml}} \times V \text{ ml}$$

Como la reacción se efectúa de mol a mol, "y" mmol de EDTA reaccionarán con "y" mmol de  $\text{Mg}^{2+}$  para dar "y" mmol de complejo. La concentración de  $\text{Mg}^{2+}$  libre será:

$$(\text{Mg}^{2+}) = \frac{\text{mmol de Mg}^{2+}}{\text{volumen total de solución}} = \frac{5 - y}{50 + V}$$

$$\text{pMg} = -\log \frac{5 - y}{50 + V}$$

En el punto de equivalencia se habrán añadido 50 ml de solución de EDTA  $10^{-1} \text{ M}$  y todo el  $\text{Mg}^{2+}$  habrá reaccionado con  $\text{Y}^{4-}$  por lo que se tendrá el equilibrio:



En donde la concentración de complejo será practicamente igual

a :

$$(\text{MgY}^{2-}) = \frac{\text{mmol iniciales de Mg}^{2+}}{\text{volumen total de sol.}} = \frac{5}{100} = 5 \times 10^{-2} \text{ M}$$

y además:

$$(\text{Mg}^{2+}) = (\text{Y}^{4-})$$

por lo tanto:

$$K_{\text{efectiva}} = 5.8 \times 10^{-9} = \frac{(\text{Mg}^{2+})^2}{5 \times 10^{-2}}$$

$$(\text{Mg}^{2+})^2 = 2.9 \times 10^{-10} \quad \text{o sea: } (\text{Mg}^{2+}) = 1.7 \times 10^{-5}$$

$$\text{pMg} = -\log (1.7 \times 10^{-5}) = 4.77$$

Después del punto de equivalencia,  $\text{Y}^{4-}$  estará en exceso. Si se han agregado en total "y" mmol de este ion, la concentración de EDTA libre será:

$$(\text{Y}^{4-}) = \frac{\text{mmol agregadas} - \text{mmol que reaccionaron}}{\text{volumen total de solución}} = \frac{y - 5}{50 + v}$$

y además:

$$(\text{MgY}^{2-}) = \frac{5\text{mmol}}{50 + v}$$

$$K_{\text{efectiva}} = 5.8 \times 10^{-9} = \frac{(\text{Mg}^{2+}) \frac{y-5}{50+v}}{\frac{5}{50+v}}$$

$$(\text{Mg}^{2+}) = \frac{2.9 \times 10^{-8}}{y - 5} \quad \text{pMg} = -\log \frac{2.9 \times 10^{-8}}{y - 5}$$

A continuación se calculará el salto de pMg entre 1% antes y 1% después del punto de equivalencia con el objeto de tener una idea de la precisión de la valoración.

1% antes del punto de equivalencia se tiene:

mmol de  $Mg^{2+}$  = mmol iniciales  $\times$  0.01 =  $5 \times 10^{-2}$  mmol

El volumen total de solución es casi de 100 ml por lo que:

$$(Mg^{2+}) = \frac{5 \times 10^{-2}}{100} = 5 \times 10^{-4}$$

pMg = 3.3

1% después del punto de equivalencia se tienen en exceso  $5 \times 10^{-2}$  mmol de  $Y^{4-}$ . El volumen de la solución es de casi 100 ml, de donde:

$$(MgY^{2-}) = \frac{5 \text{ mmol}}{100 \text{ ml}} = 5 \times 10^{-2}$$

$$(Y^{4-}) = \frac{5 \times 10^{-2}}{100} = 5 \times 10^{-4}$$

$$(Mg^{2+}) = \frac{(5.8 \times 10^{-9})(5 \times 10^{-2})}{5 \times 10^{-4}} = 5.8 \times 10^{-7}$$

pMg = 6.23

Se observa un salto de pMg a  $\pm$  0.01 del punto de equivalencia de tres unidades, de manera que podrá utilizarse para detectar dicho punto con 1% de precisión, cualquier indicador que tenga su punto de vire entre los valores encontrados de -pMg #. En la figura (IV. 7) se encuentra la tabla de datos y la curva obtenida por estos cálculos. #

Tabla de datos calculada por el método descrito:

ml EDTA	$(Mg^{2+})$	pMg	% de $Mg^{2+}$ valorado.
0.00	0.100	1.00	0.00
10.00	0.067	1.17	20.00
20.00	0.043	1.37	40.00
30.00	0.025	1.60	60.00
40.00	0.011	1.96	80.00
49.50	$5 \times 10^{-4}$	3.30	99.00
50.00	$1.71 \times 10^{-5}$	4.77	100.00
50.50	$5.8 \times 10^{-7}$	6.23	100.00
60.00	$2.95 \times 10^{-8}$	7.53	100.00

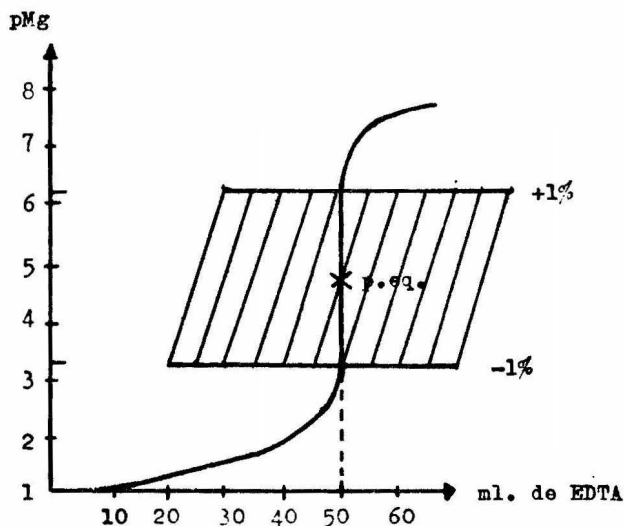


Figura (IV.7)

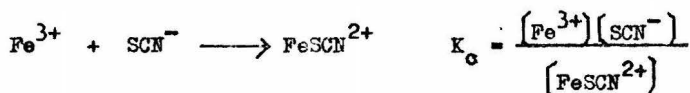
C.- Indicadores utilizados en las valoraciones complejométricas.

Como se ha visto en el ejemplo anterior, para una valoración factible, hay un cambio marcado en el pM en la vecindad de punto de equivalencia. Dicho cambio puede detectarse mediante sustancias que cambien su color a una determinada concentración de  $M^{+n}$ . Estas sustancias reciben el nombre de indicadores metalocrómicos.

- # El indicador que se utilice para la detección del punto de equivalencia de la valoración, debe también cumplir con el requisito de trabajar adecuadamente al pH en que se realiza la valoración.
- # Durante todos los cálculos de esta curva, se hizo la aproximación de utilizar concentraciones en vez de actividades.

Básicamente, los indicadores metalocrómicos son sustancias orgánicas coloreadas que forman quelatos con los iones metálicos y en donde el quelato tiene una coloración diferente a la del indicador libre. Para obtener la mejor indicación del punto de equivalencia de la valoración, el indicador debe liberar al ion metálico para que sea complejado por el titulante a un valor de pM muy cerca del punto de equivalencia.

Un ejemplo de indicador metalocrómico inorgánico es el ion  $\text{SCN}^-$  que es un indicador de concentración de  $\text{Fe}^{3+}$  y forma con este ion un complejo rojo, visible a partir de cierta concentración de  $\text{Fe}^{3+}$ . La reacción que se efectúa es:



de donde, trabajando con concentraciones en vez de actividades tendremos:

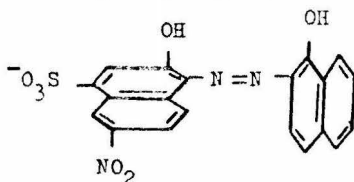
$$(\text{Fe}^{3+}) = K_c \frac{(\text{FeSCN}^{2+})}{(\text{SCN}^-)}$$

Llamando "a" a la concentración de  $\text{FeSCN}^{2+}$  necesaria para observar el color del complejo y sea "c" la concentración total de  $\text{SCN}^-$  añadido. Se tendrá:

$$(\text{Fe}^{3+}) = K_c \frac{a}{c - a} \quad p\text{Fe} = pK_c + \log \frac{c - a}{a}$$

De esta última relación se puede obtener el valor de pFe al cual aparece la coloración roja para un valor dado de "c".

Un tratamiento completo de los equilibrios envueltos en este tipo de valoraciones es mucho más complicado ya que son muchos los indicadores metalocrómicos que tienen propiedades ácido-base y responden tanto al pH como al pM. Como ejemplo tomaremos el eriocromo negro T, cuya estructura es :







$$(\text{HI}^{2-}) = \frac{(\text{I}^{3-})(\text{H}^+)}{10^{-11.5}}$$

$$(\text{H}_2\text{I}^-) = \frac{(\text{HI}^{2-})(\text{H}^+)}{10^{-6.3}} = \frac{(\text{I}^{3-})(\text{H}^+)^2}{10^{-17.8}}$$

$$(\text{I}_{\text{total}}) = (\text{I}^{3-}) \left[ 1 + \frac{(\text{H}^+)}{10^{-11.5}} + \frac{(\text{H}^+)^2}{10^{-17.8}} \right]$$

de donde:

$$(\text{Mg}^{2+}) = 10^{-7} \left[ 1 + \frac{(\text{H}^+)}{10^{-11.5}} + \frac{(\text{H}^+)^2}{10^{-17.8}} \right]$$

$$\text{pMg} = 7 - \log \left[ 1 + \frac{(\text{H}^+)}{10^{-11.5}} + \frac{(\text{H}^+)^2}{10^{-17.8}} \right]$$

En la figura (IV.8) se representan los valores de pMg correspondientes al punto medio de viraje del indicador en función del pH. La línea vertical que separa la región (II) de la región (III) corresponde al valor de  $\text{pK}_{a2}$ , en puntos a lo largo de esta línea habrá igual cantidad  $a_2$  de las dos especies  $\text{HI}^{2-}$  e  $\text{I}^{3-}$  con el primero predominando hacia la izquierda de la línea y el segundo predominando hacia la derecha. Similarmente, las regiones (III) y (IV) están separadas por la línea vertical que se encuentra en el valor aproximado de  $\text{pK}_{a1}$ . La línea quebrada que separa las regiones (II) y (III)  $a_1$  de la región (I), representa valores de pH y pMg donde la mitad del indicador estará bajo la forma  $\text{MgI}^-$ . Es decir, que al cruzar esta línea de la región (I) a la región (II), habrá un cambio del color rojo vino al naranja y al cruzarla de la región (I) a la región (III) el cambio será de rojo vino a azul. Visualmente, este último cambio se puede de-

techar mejor que el primero y por ello el eriocromo negro T , resulta un mejor indicador si la valoración se realiza a un pH abajo de 11.

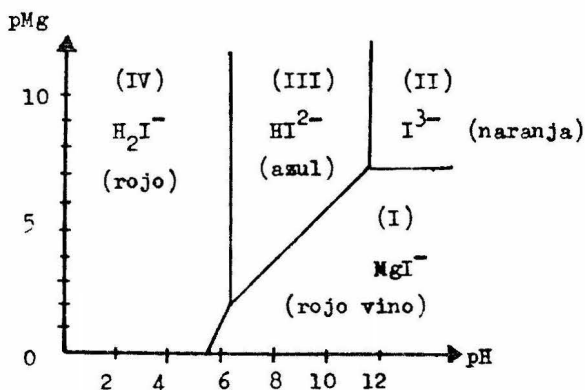
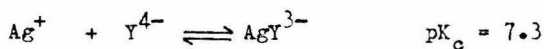
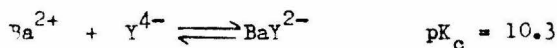


Figura (IV.8)

D.- Ejemplo de valoración con detección del punto de equivalencia por métodos potenciométricos.

Este ejemplo consiste en la valoración de  $Ba^{2+}$  con  $Y^{4-}$  y el uso de un potenciómetro para detectar el punto de equivalencia. La celda estará constituida por una media celda de referencia (electrodo saturado de calomel en solución saturada de KCl, por ejemplo) y la media celda de medida con un electrodo indicador de plata metálica.

En la celda de medida se encuentra la solución de  $Ba^{2+}$  que se desea valorar y una pequeña cantidad de  $Ag^+$  de manera que la concentración inicial de  $Ag^+$  sea mucho menor que la concentración inicial de  $Ba^{2+}$ . Los complejos que estos dos cationes forman con el EDTA son:



Como se observa, el complejo  $BaY^{2-}$  es más estable que el complejo  $AgY^{3-}$ . Por lo tanto, antes del punto de equivalencia - la única reacción que se efectúa es la complejación del bario mientras que la concentración de la plata permanece constante y en consecuencia también el potencial de la celda permanece casi constante. Cuando apenas se ha rebasado el punto de equivalencia en la valoración del bario, se efectúa la reacción de complejación de la pequeña cantidad de ion  $Ag^+$  en la solución y la concentración de ésta disminuye rápidamente, provocando una caída brusca en la diferencia de potencial que mide el potenciómetro.

Sea, por ejemplo, una solución de 50 ml de  $Ba^{2+} 10^{-2}$  M que contiene  $Ag^+ 10^{-4}$  M, la cual se valora con una solución de  $Y^{4-} 10^{-1}$  M. Calcular la curva de valoración.

La diferencia de potencial contra electrodo saturado de calomel está dada por:

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{medida}} - E_{\text{referencia}}$$

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{medida}} - 0.245 \text{ v}$$

Como la concentración de la plata permanece casi constante - hasta llegar al punto de equivalencia de la valoración de  $Ba^{2+}$ , el potencial de la media celda de medida será:

$$E_{\text{medida}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^{\circ} + 0.06 \log (Ag^+) = 0.80 + 0.06 \log 10^{-4}$$

$$E_{\text{medida}} = 0.80 - 0.24 = 0.56 \text{ v}$$

de donde:

$$E_{\text{celda}} = 0.560 - 0.245 = 0.315 \text{ v}$$

Cuando se han agregado 5 ml de solución de EDTA, estaremos en el punto de equivalencia exacto de la valoración del  $Ba^{2+}$ . El  $Ag^+$  empezará apenas a reaccionar con el  $Y^{4-}$  agregado. La concentración de este último ion es casi la misma que al

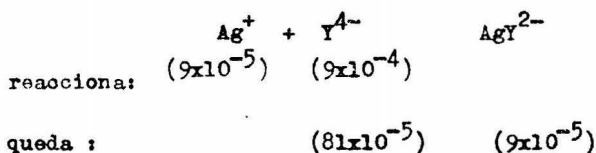
comenzar la valoración y por lo tanto, el potencial de la cel  
da permanecerá casi igual.

Cuando se ha añadido un pequeño exceso de  $Y^{4-}$ , por ejem-  
plo 0.5 ml, éste reaccionará con  $Ag^+$  disminuyendo notablemen-  
te su concentración:

$$\text{mmol de } Y^{4-} \text{ en exceso} = 0.5 \text{ ml} \times 10^{-1} \frac{\text{mmol}}{\text{ml}} = 5 \times 10^{-2} \text{ mmol}$$

$$(Y^{4-})_{\text{libre}} = \frac{5 \times 10^{-2} \text{ mmol}}{55.5 \text{ ml}} = 9 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$(Ag^+) = \frac{50 \text{ ml} \times 10^{-4} \text{ M}}{55.5 \text{ ml}} = 9 \times 10^{-5} \text{ M}$$



$$(Ag^+) = 10^{-7.3} \frac{(AgY^{2-})}{(Y^{4-})} = \frac{10^{-7.3} \times 9 \times 10^{-5}}{81 \times 10^{-5}} = 5.5 \times 10^{-9} \text{ M}$$

$$E_{\text{medida}} = 0.80 + 0.06 \log (5.5 \times 10^{-9}) = 0.304 \text{ v}$$

$$E_{\text{celda}} = 0.304 - 0.245 = 0.059 \text{ v}$$

Se comprueba que con un pequeño exceso de titulante, la  
variación del potencial es grande. La curva de esta valora-  
ción se observa en la figura (IV. 9).

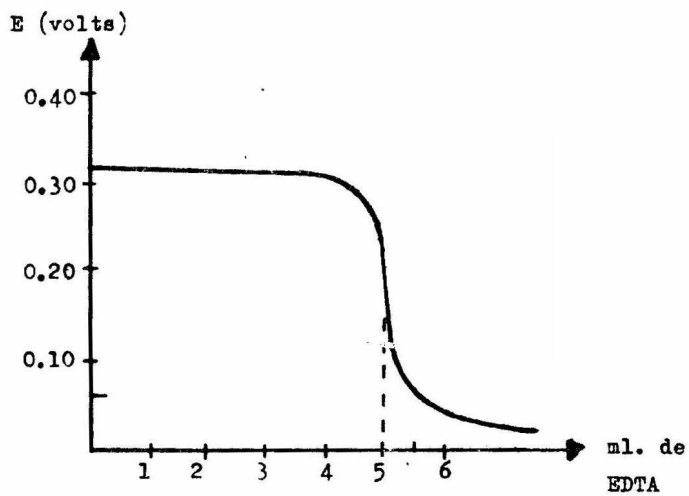


Figura (IV.9)

## CAPITULO QUINTO

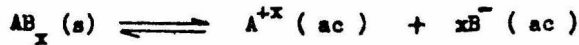
### REACCIONES DE PRECIPITACION

## Tema 1. Solubilidad y Producto de Solubilidad.

La solubilidad de una sal en un solvente es la cantidad de la sal que se encuentra disuelta en una solución saturada de ésta.

Experimentalmente se ha encontrado que en los electrolitos poco solubles en soluciones saturadas ( es decir, aquéllos cuya solubilidad es menor a  $10^{-3}$  moléculas gramo por litro ), el producto de las actividades de los iones en solución, tiene un valor constante para cada temperatura.

Consideremos una solución saturada de un electrolito poco soluble,  $AB_x$ ; en la cual hay un exceso de sólido presente. Se establecerá entre la fase sólida y sus iones en solución el siguiente equilibrio :



Aplicando la ley de acción de masas tenemos :

$$K_{eq} = \frac{[A^{+x}][B^{-}]^x}{[AB_x] (s)}$$

La actividad de un cuerpo sólido es constante, por lo que puede incluirse en el término constante, de manera que la expresión se reduce a :

$$K_s = [A^{+x}][B^{-}]^x$$

en donde  $K_s$  recibe el nombre de constante del producto de solubilidad y depende únicamente de la temperatura y de la naturaleza -



del electrolito poco soluble. Para sales que dan el mismo número de iones, a menor  $K_s$ , menor solubilidad.

Ahora bien, puesto que la actividad es igual al producto del coeficiente de actividad por la concentración, es posible expresar la relación anterior de la manera siguiente :

$$K_s = \gamma_{A^{+x}} (A^{+x}) \gamma_{B^{-}}^x (B^{-})^x$$

en donde  $\gamma_{A^{+x}}$  y  $\gamma_{B^{-}}$  dependen de la solubilidad misma del electrolito poco soluble y de los demás iones que existen en solución.

Es posible entonces deducir :

$$K_s \text{ aparente} = (A^{+x}) (B^{-})^x = \frac{K_s}{\gamma_{A^{+x}} \gamma_{B^{-}}^x}$$

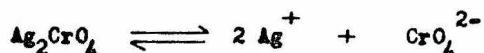
La constante del producto de solubilidad aparente, dada en función de las concentraciones de los iones en la solución, no sólo depende de la naturaleza del electrolito poco soluble, sino también de la fuerza iónica del medio y se aplica únicamente en el caso de soluciones saturadas de electrolitos.

Ejemplos de cálculo de la solubilidad y del producto de solubilidad.

1º.- La solubilidad de  $Ag_2CrO_4$  es de  $2.5 \times 10^{-3}$  g/100 ml a  $25^\circ C$ . Calcular el producto de solubilidad a esta temperatura.

La solubilidad molar es :

$$2.5 \times 10^{-3} \frac{g}{100 \text{ ml}} \times \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ lt.}} \times \frac{1 \text{ mol}}{332 \text{ g}} = 7.53 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{1}$$



$$K_s = (2 \text{Ag}^+)^2 (\text{CrO}_4^{2-}) = (2 \times 7.53 \times 10^{-5})^2 (7.53 \times 10^{-5})$$

Se obtiene así el  $K_s$  aparente para la fuerza iónica de esta solución particular :

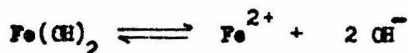
$$K_s \text{ aparente} = 1.71 \times 10^{-12}$$

La fuerza iónica es :

$$I = \frac{1}{2} (7.53 \times 10^{-5} \times 4 + 15.06 \times 10^{-5} \times 1) = 22.59 \times 10^{-5}$$

2º.- Calcular la solubilidad de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  cuyo  $K_s$  es  $1.6 \times 10^{-14}$ .

Para este cálculo se considerará la fuerza iónica de la solución muy pequeña ( dado el producto de solubilidad del orden de  $10^{-14}$  ), por lo que se confundirán actividades y concentraciones.



Sea  $s$  la solubilidad del hidróxido ferroso en moles por litro, entonces :

$$(\text{Fe}^{2+}) = s \quad \text{y} \quad (\text{OH}^-) = 2s$$

$$(s)(2s)^2 = 1.6 \times 10^{-14}$$

$$\underline{s = 1.59 \times 10^{-5} \text{ mol/l}}$$

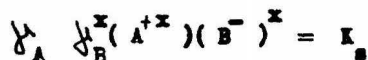
## 2. Efecto de la Fuerza Iónica en la Solubilidad de una Sal.

En presencia de otras sales, la fuerza iónica de la solución aumenta, lo que en general ocasiona la disminución de los coeficientes de actividad de los iones del electrolito poco soluble, puesto que :

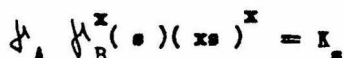
$$\log \mu = -0.5 z^2 \sqrt{I}$$

para  $I \leq 0.02$

Como consecuencia, la solubilidad del electrolito poco soluble debe aumentar, ya que :



O sea :

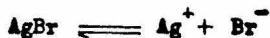


Y como se ha dicho antes,  $K_s$  es constante para la temperatura-dada. Es por esto que si los coeficientes de actividad disminuyen, la solubilidad debe aumentar.

El efecto de electrolitos con iones no comunes sobre la solubilidad de un electrolito poco soluble recibe el nombre de efecto -salino.

Ejemplo :

El producto de solubilidad de AgBr a temperatura ambiente es de  $7.7 \times 10^{-13}$ . Calcular la solubilidad de AgBr cuando la solución no contiene ningún otro electrolito ( fuerza iónica prácticamente igual a cero ) y cuando la solución tiene una fuerza iónica igual a 0.0225.



$$K_s = 7.7 \times 10^{-13} = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = (\text{Ag}^+)(\text{Br}^-) \mu_{\text{Ag}^+} \mu_{\text{Br}^-}$$

Para  $I \approx 0$

$$\log \mu_{\text{Ag}^+} = \log \mu_{\text{Br}^-} = -0.5 \sqrt{I} \approx 0$$

Por lo tanto :

$$\gamma_{Ag^+} + \gamma_{Br^-} \approx 1$$

$$s^2 = 7.7 \times 10^{-13} = 10^{-12.2}$$

$$s_1 = 10^{-6.1} \quad \text{para } I \approx 0$$

Para  $I = 0.0225$

$$-\log \gamma \approx \frac{0.5 s^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

$$\log \gamma_{Ag^+} = \log \gamma_{Br^-} = \frac{-0.5 (0.0225)^{1/2}}{1 + (0.0225)^{1/2}} = \frac{-0.075}{1.15}$$

$$\gamma_{Ag^+} = \gamma_{Br^-} = 10^{-0.065}$$

Por lo tanto :

$$10^{-12.2} = (s)(s)10^{-0.13}$$

$$s^2 = 10^{-12.07}$$

$$s_2 = 10^{-6.033} \quad \text{para } I = 0.0225$$

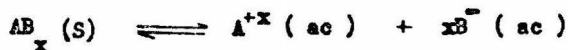
Se comprueba que :  $s_2 > s_1$

### 3. Efecto del Ion Común

Si a una solución saturada de un electrolito poco soluble se le agrega una sal soluble que contenga un ion común, se producen dos efectos :

A. Una modificación de los coeficientes de actividad de los iones del electrolito poco soluble debido a la variación de la fuerza iónica, lo cual se traduce en un aumento de la solubilidad.

B. Desplazamiento del equilibrio :



predicado por la ley de Le Chatelier. Al aumentar la actividad de uno de los iones en solución, el equilibrio se desplaza a la izquierda disminuyendo, así, la solubilidad de la sal.

El segundo efecto es mucho más importante que el primero por lo que decrece la solubilidad de la sal al agregar un ion común.

Ejemplo :

Se tienen 100 ml de una solución de AgBr, cuya  $K_s$  es de  $7.7 \times 10^{-13}$ . A esta solución se le agregan 382.5 mg de  $AgNO_3$ . Calcular la solubilidad de AgBr después de haber agregado el ion común.

La concentración de  $AgNO_3$  en la solución será :

$$0.3825 \frac{g}{100 \text{ ml}} \times \frac{1 \text{ mol}}{170 \text{ g}} \times \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ l}} = 0.0225 \text{ mol/l}$$

Es decir, que la concentración de plata añadida es de 0.0225 M

$$K_s = (s)(s + 0.0225) = 10^{-12.2} = 7.7 \times 10^{-13}$$

Considerando a  $s \ll 0.0225$  :

$$(s)(0.0225) = 7.7 \times 10^{-13}$$
$$s_3 = 3.42 \times 10^{-11} = 10^{-10.466}$$

Podemos ahora hacer la comparación del valor de la solubilidad del AgBr en los tres casos :

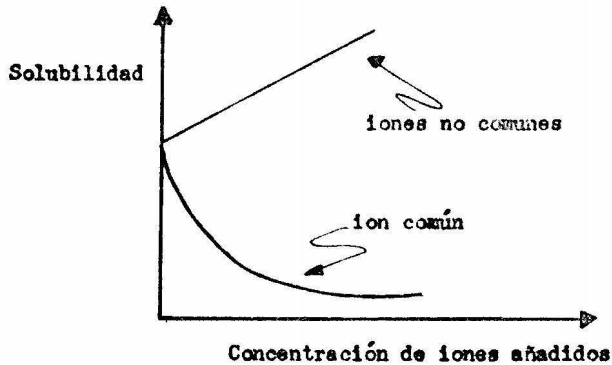
$$\text{Solubilidad de AgBr solo} = 10^{-6.1}$$

$$\text{Solubilidad de AgBr con ion no común (I = 0.0225)} = 10^{-6.033}$$

$$\text{Solubilidad de AgBr con ion común (I = 0.0225)} = 10^{-10.466}$$

Se observa que para la misma fuerza iónica, el efecto del ion-común es mucho más importante que el efecto salino.

En la figura ( V-1 ) se observan gráficamente ambos efectos sobre la solubilidad del AgCl.



#### 4. Efecto de la Hidrólisis.

Al calcular la solubilidad de una sal poco soluble a partir del  $K_s$ , no se considera el efecto de la hidrólisis que aumenta la solubilidad de la sal, ya que el ion que se hidroliza, disminuye su concentración, por lo que el equilibrio se desplaza en el sentido de la disolución del sólido.

Ejemplo :

Calcular la solubilidad de  $Ag_2S$  sin considerar el efecto de la hidrólisis, y posteriormente considerando dicho efecto.  $K_s = 10^{-50}$ .

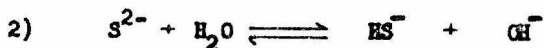
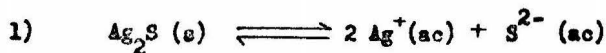
$$K_s = 10^{-50} = (2s)^2(s)$$

$$s^3 = 5 \times 10^{-51}$$

$$s = 1.7 \times 10^{-17}$$

Considerando el efecto de la hidrólisis :

El ion  $S^{2-}$  en solución acuosa se hidroliza, por lo que se tendrán los equilibrios siguientes :



Como la solubilidad de  $Ag_2S$  es muy pequeña, se puede considerar que  $[OH^-] = 10^{-7}$  ( ionización del agua ). La constante de hidrólisis del  $S^{2-}$  es :

$$K_h = \frac{[HS^-] 10^{-7}}{[S^{2-}]} = K_{\text{basicidad}_2} \text{ del diácido } H_2S$$

$$K_{b_2} = \frac{K_w}{K_{a_2}} = \frac{10^{-14}}{1.31 \times 10^{-13}} = 7.6 \times 10^{-2}$$

$$[S^{2-}] = \frac{[HS^-]}{7.6 \times 10^5}$$

Sustituyendo en  $K_s$  :

$$K_s = [Ag^+]^2 [S^{2-}] = [Ag^+]^2 \left( \frac{[HS^-]}{7.6 \times 10^5} \right)$$

Puesto que :

$$[HS^-] = \frac{1}{2} [Ag^+]$$

$$K_s = 10^{-50} = [Ag^+]^2 \left[ \frac{1}{2} \times \frac{[Ag^+]}{7.6 \times 10^5} \right]$$

$$[Ag^+]^3 = 15.2 \times 10^{-45}$$

$$[Ag^+] = 2.5 \times 10^{-15}$$

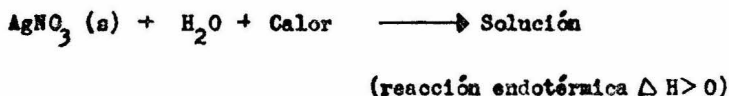
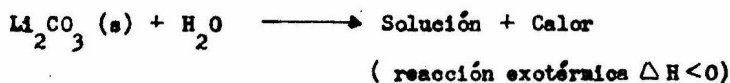
Puesto que por cada  $\text{Ag}_2\text{S}$  disuelto se obtienen  $2 \text{Ag}^+$ , la solubilidad de  $\text{Ag}_2\text{S}$  será igual a  $5 \times 10^{-5}$ . Por lo que se comprueba que hay aumento en la solubilidad debido a la hidrólisis.

### 5. Efecto de la Temperatura.

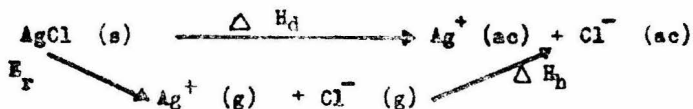
La solubilidad de las sales poco solubles, generalmente, se ve modificada con la temperatura, puesto que está en relación con el calor de disolución ( calor desprendido o absorbido cuando un soluto se disuelve para dar una solución saturada ), como se observa en el siguiente proceso :



El calor de disolución puede ser determinado experimentalmente. Por convención se considera mayor que cero el calor absorbido por el sistema ( caso de reacciones endotérmicas ) y se considera menor que cero al calor desprendido por el sistema ( caso de las reacciones exotérmicas ). Ejemplos :



El  $\Delta H$  de disolución depende de la naturaleza del soluto y del solvente, ya que depende de la magnitud relativa de dos energías: la energía requerida para romper el cristal del sólido y la energía liberada al solvatare las partículas. Ejemplo :

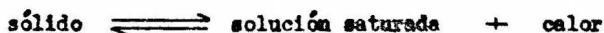




El  $\Delta H$  de disolución del AgCl sólido es igual a la suma de dos energías:  $E_r$  la energía reticular, la cual es mayor que cero porque la reacción es endotérmica y  $\Delta H_h$  la energía de hidratación que es menor que cero ya que la reacción es endotérmica.

Cuando  $|\Delta H_h| > E_r$ , el  $\Delta H_d$  es negativo y el proceso de disolución del sólido desprende calor. En caso contrario,  $\Delta H_d$  es positivo y la disolución del sólido requiere calor. ( En realidad es  $\Delta G$  lo que determina si la disolución ocurre espontáneamente o no ).

Cuando el  $\Delta H_d < 0$  :



un aumento de temperatura provoca el desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda y la solubilidad disminuye.

Cuando  $\Delta H_d > 0$  :



un aumento de temperatura desplaza el equilibrio hacia la derecha y la solubilidad aumenta.

## 6. Efecto del Solvente.

Cuando las propiedades eléctricas del soluto y del solvente son similares, la energía de interacción entre los iones de un electrolito poco soluble y el solvente ayuda a superar las fuerzas de atracción que mantienen a los iones en la estructura sólida y, por lo tanto, la solubilidad aumenta. Esto se resume a continuación:

Solvente poco polar + sal iónica \_\_\_\_\_ solubilidad baja

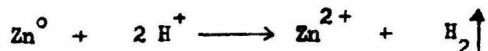
Solvente polar + sal iónica \_\_\_\_\_ solubilidad mayor  
Solvente poco polar + sal covalente \_\_\_\_ solubilidad mayor  
Solvente polar + sal covalente \_\_\_\_\_ solubilidad baja

### 7. Precipitación y Oxido-reducción.

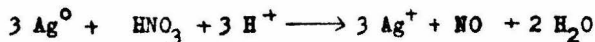
Las reacciones de óxido-reducción pueden influir sobre los fenómenos de precipitación haciendo posible la redisolución de compuestos poco solubles, o por el contrario, precipitando algún compuesto. A su vez, la precipitación de algún compuesto, actúa en algunos casos sobre las propiedades óxido-reductoras de ciertos elementos.

#### A.- Disolución de los metales por efecto de la óxido-reducción.

Los metales en su estado elemental son poco solubles generalmente, sin embargo, se pueden disolver mediante una reacción que cambie su estado de oxidación de cero a un valor positivo. En el caso de los metales muy reductores, como el Zn, cuyo potencial normal es inferior a cero volts, la oxidación se logra con los iones  $H^+$  de algún ácido :



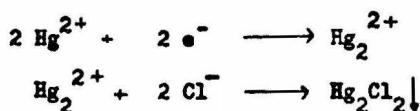
Para otros metales con potencial normal mayor, la disolución se efectúa utilizando oxidantes más fuertes, como en el caso de la plata ( $E^0 = 0.80$  v a  $pH = 0$ ) cuya disolución se logra con  $HNO_3$  ( $E^0 = 0.95$  v a  $pH = 0$ ).



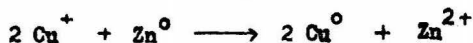
#### B.- Formación de un precipitado al efectuarse una reacción de óxido-reducción.

El  $Hg^{2+}$  en medio clorhídrico se encuentra en solución, pero si se añade un agente reductor tal como  $Sn^{2+}$ , se precipitará el-

$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  poco soluble.



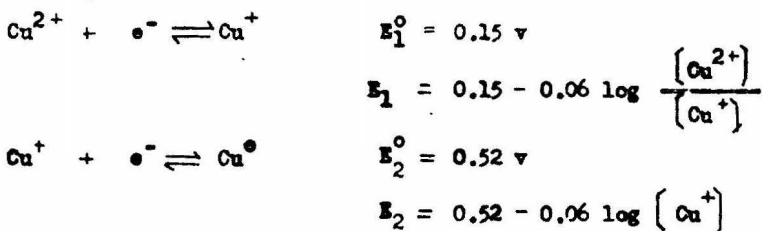
También se pueden precipitar metales a su estado elemental a partir de soluciones de sus iones por medio de agentes reductores:



C.- Influencia de la precipitación sobre las propiedades óxido-reductoras.

a.- Estabilización de un grado de oxidación por efecto de la precipitación.

Ejemplo: Los sistemas óxido reductores del cobre a  $25^\circ\text{C}$  son los siguientes :



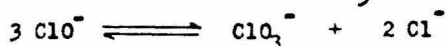
El oxidante del segundo sistema es más fuerte que el oxidante del primero por lo que  $\text{Cu}^+$  reaccionará sobre sí mismo para dar  $\text{Cu}^0$  y  $\text{Cu}^{2+}$  :



El  $\text{Cu}^+$  se dismuta y por lo tanto no existe prácticamente en solución acuosa. Sin embargo, en un medio bromhídrico, precipita el  $\text{CuBr}$  poco soluble ( $K_s = 1.6 \times 10^{-11}$ ) disminuyendo la actividad de  $\text{Cu}^+$  por lo que el equilibrio (V-1) se desplaza hacia la izquierda. La zona de existencia de  $\text{Cu}^+$  se hace mayor debido a la precipitación.

b.- Dismutación por efecto de la precipitación.

Ejemplo : El  $\text{ClO}^-$  se dismuta lentamente en  $\text{ClO}_3^-$  y  $\text{Cl}^-$  según :



Si se agregan iones  $Ag^+$ , éstos reaccionarán con  $Cl^-$  precipitando  $AgCl$ , la concentración de  $Cl^-$  disminuye y por ello el equilibrio se desplaza hacia la derecha aumentando la rapidez de la dismutación.

La dismutación es favorecida por la precipitación.

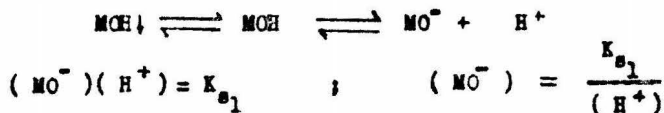
### 8. Precipitación y Ácidos. Solubilidad de los Hidróxidos en Función del pH.

Sea  $M(OH)$  un hidróxido poco soluble. Se tiene, en el caso en que la disolución acuosa esté saturada, es decir, cuando el sólido está en presencia de la solución que :



En principio el hidróxido es un anfótero, es decir, que puede comportarse como un ácido o como una base. Tiene dos productos de solubilidad que corresponden al anión y al catión, respectivamente :

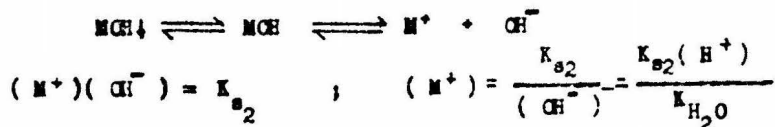
a.- Considerando el hidróxido como ácido :



o sea

$$(MO^-) = \frac{K'}{(H^+)} = K' \times 10^{pH}$$

y b.- Considerando el hidróxido como base :



Por lo tanto :

$$(M^+) = K(H^+) = K \times 10^{-pH}$$

La solubilidad S del hidróxido está dada por :

$$S = (MCH) + (MO^-) + (M^+)$$

En muchos casos la solubilidad de (MCH) es muy pequeña y despreciable frente a (MO<sup>-</sup>) y (M<sup>+</sup>), por lo tanto :

$$S = (MO^-) + (M^+)$$

o sea

$$S = K(H^+) + \frac{K'}{(H^+)} = K \times 10^{-pH} + K' \times 10^{pH}$$

S varía en función del pH, siguiendo la curva de la figura (V-2).

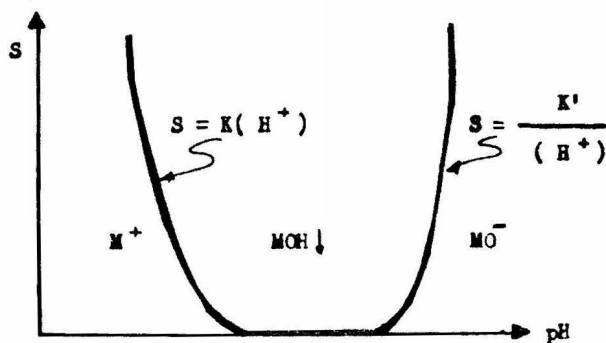


Fig. V-2. Solubilidad aparente del hidróxido MCH en función del pH.

Como se observa de la expresión :

$$S = \frac{K}{10^{pH}} + K' \times 10^{pH}$$

cuando el pH es grande, es decir, en medios básicos, el primer término se vuelve despreciable y la solubilidad depende únicamente de  $K' \times 10^{pH}$ . A la inversa, cuando el pH es pequeño, el segundo término se vuelve despreciable y la solubilidad depende única -

casamente de  $K \times 10^{-\text{pH}}$ . En resumen, se observa que la rama de la izquierda varía como  $K \times 10^{-\text{pH}}$  y la de la derecha como  $K' \times 10^{\text{pH}}$ . Ambas son funciones exponenciales. Para una variación de una unidad, S varía en la relación 1 a 10.

Se observa también que a pH altos, en donde la solubilidad del hidróxido depende únicamente de  $K' \times 10^{\text{pH}}$ , que a medida que  $K'$  disminuye, la redisolución del precipitado se corre hacia medios-básicos, llegando en algunos casos a desaparecer la rama de la derecha. Esto se ve en el caso del  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Ver la tabla ( V-1 ) y las figuras ( V-3 ) y ( V-4 ).

pH \ K'	$10^{-17}$	$10^{-16}$	$10^{-15}$	$10^{-14}$
12	$10^{-5}$	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$
13	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$
14	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$	$10^0$

Tabla V-1

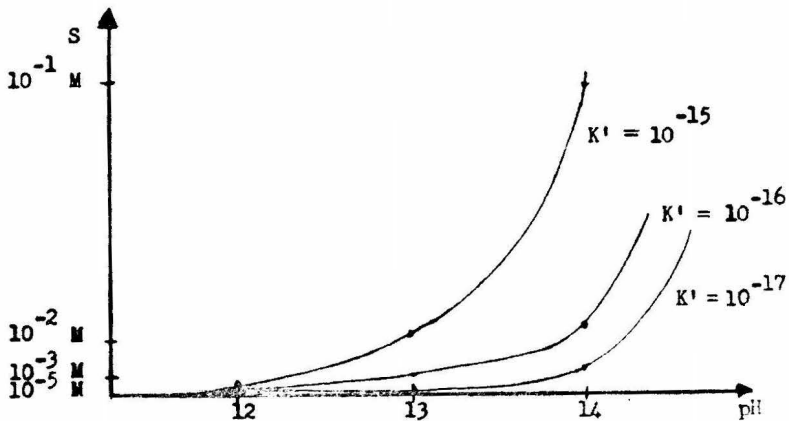


Fig. V-3.

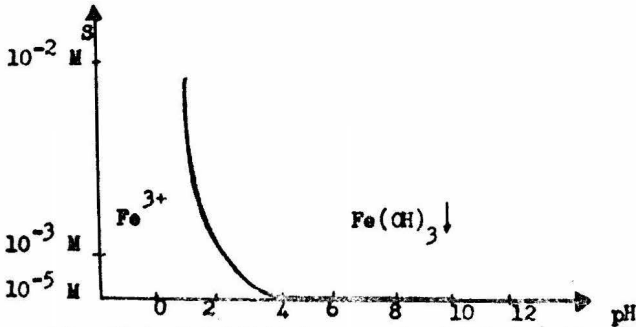


Fig. V-4. Solubilidad aparente del hidróxido férrico en función del pH.

A pH bajos, donde la solubilidad del hidróxido depende de  $K \times 10^{-pH}$ , se observa que a medida que  $K$  disminuye, la redisolución del precipitado se corre hacia medios ácidos, llegando en algunos casos a desaparecer la rama de la izquierda. Esto se observa en el caso del  $Pb(OH)_4$ . Ver la tabla ( V-2 ) y las figuras --- ( V-5 ) y ( V-6 ).

pH \ K	1	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$
0	1	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$
1	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$
2	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-5}$

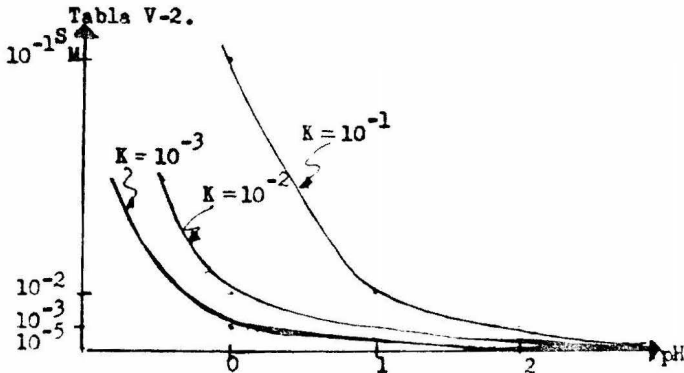


Fig. V-5

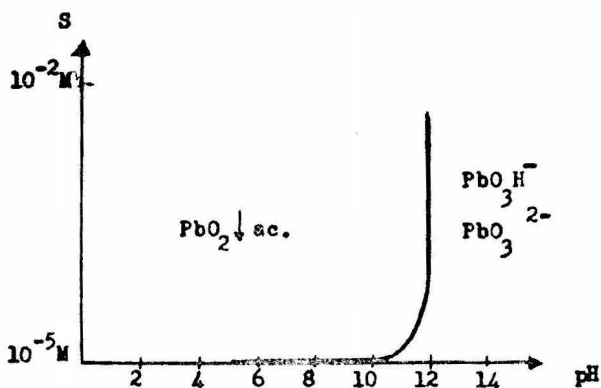


Fig. V-6. Solubilidad aparente del  $\text{Pb}(\text{OH})_4$  en función del pH.

B.- Forma de la curva de solubilidad aparente.

Para el hidróxido  $\text{M}(\text{OH})_n$ , la solubilidad en medio ácido está dada por :

$$(\text{M}^+)(\text{OH}^-) = s_2$$

por lo tanto,

$$(\text{M}^+) = K(\text{H}^+)$$

Con el hidróxido  $\text{M}(\text{OH})_n$  se tiene :

$$(\text{M}^{n+})(\text{OH}^-)^n = s_2^n$$

de donde,

$$(\text{M}^{n+}) = K_2 (\text{H}^+)^n$$

Ejemplo.- El hidróxido de  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ , puede dar aniones  $\text{SnO}_2\text{H}^-$  y cationes  $\text{Sn}^{2+}$ . Su curva de solubilidad en función del pH está representada en la figura (V-7). Los pH correspondientes a la precipitación de la solución 0.01 M vienen dados por :-  
 $(\text{Sn}^{2+})(\text{OH}^-)^2 = 10^{-27}$  y  $(\text{SnO}_2\text{H}^-) = 10^{-14.4}$  a  $10^{-15}$  con  
 $(\text{Sn}^{2+}) = 10^{-2}$ , o sea 1.7 y 13.0.



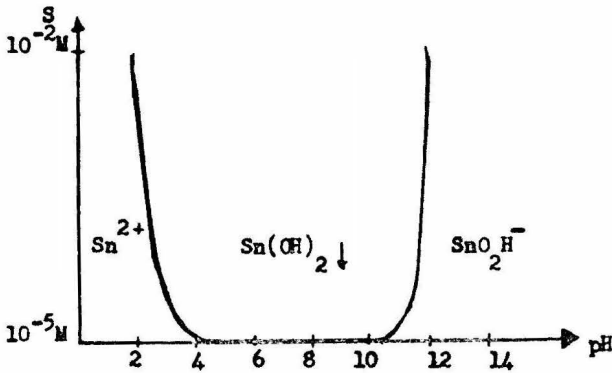


Fig. V-7. Solubilidad aparente del  $\text{Sn(OH)}_2$  en función del pH.

C.- Evolución de los hidróxidos.

En el caso del hidróxido estánico aparecen dos curvas en medio alcalino, ya que el precipitado evoluciona. Su solubilidad es mayor cuando se le precipita ( curva C, figura V-8 ) que cuando se trata de disolverlo poco después, porque en el intervalo de tiempo transcurrido su solubilidad ha disminuido ( curva de la derecha, figura V-8 ).

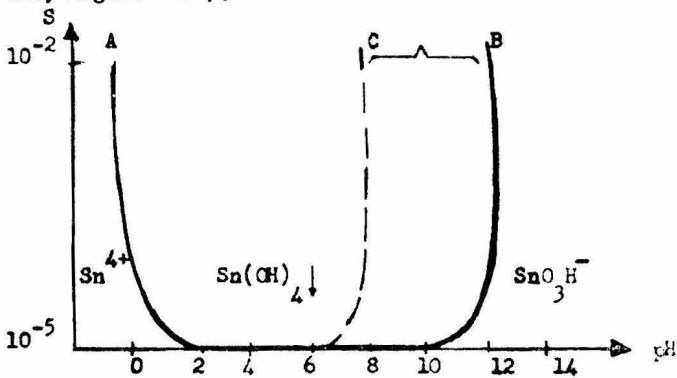


Fig. V-8. Solubilidad aparente del  $\text{Sn(OH)}_4$  en función del pH.

D.- pH de precipitación de los hidróxidos.

Con el fin de fijar la curva de solubilidad de los hidróxidos es cómodo dar el pH de precipitación de una solución 0.01 M. Esta es la concentración más frecuente en Química Analítica. La precipitación de los hidróxidos se juzga cuantitativa cuando no queda más que la milésima parte de lo que había en solución antes de iniciar la precipitación, o sea, en general  $10^{-5}$  M. A esta concentración ( alrededor de 1 mg por litro ) los reactivos cesan de apreciar los iones.

Para un hidróxido M(OH) la precipitación tendrá lugar en un dominio de 3 unidades de pH.

Para M(OH) <sub>2</sub>	-----	1.5 unidades de pH
Para M(OH) <sub>3</sub>	-----	1.0 unidades de pH
Para M(OH) <sub>4</sub>	-----	0.75 unidades de pH

Ejemplo.- La solución 0.01 M de aluminio comienza a precipitar a pH 3.9. A pH 4.8 la concentración de iones aluminio en la solución no es mayor de  $10^{-5}$  M. La solución de aluminato comienza a precipitar a pH 10.6; la precipitación es total a pH 7.6. Cuando el hidróxido ha evolucionado comienza a redisolverse a pH 10.0 y la redisolución es total a pH 13.0. Por lo tanto, la precipitación es cuantitativa de pH 4.8 a pH 10.0. Ver la figura ( V-9 ).

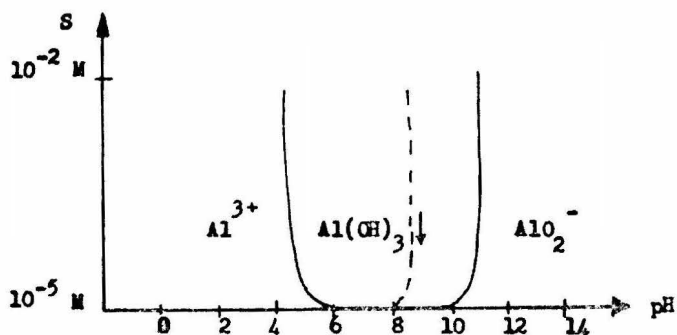


Fig. V-9. Solubilidad aparente del  $\text{Al(OH)}_3$  en función del pH.

### 9. Precipitación Fraccionada.

Se ha observado que cuando los productos de solubilidad de las sales escasamente solubles, con un ion común, difieren lo suficientemente, puede precipitar casi completamente una de ellas, antes que la otra comience a precipitar. Por ejemplo, cuando se agrega solución de  $\text{AgNO}_3$  a una solución que contiene iones cloruro y yoduro. Debe establecerse qué sal precipita primero y cuál es la concentración de dicho ion en la solución cuando comienza a precipitar el otro anión, al añadir el reactivo precipitante.

Los productos de solubilidad del cloruro de plata y del yoduro de plata son :

$$K_{\text{AgCl}} = (\text{Ag}^+)(\text{Cl}^-) = 1.0 \times 10^{-10} \quad (\text{V-2})$$

$$K_{\text{AgI}} = (\text{Ag}^+)(\text{I}^-) = 1.7 \times 10^{-16} \quad (\text{V-3})$$

De acuerdo a las expresiones ( V-2 ) y ( V-3 ) el yoduro de --

de plata precipitará primero, ya que alcanzará su  $K_s$  antes, excepto cuando la concentración del ion cloruro sea muy superior a la del yoduro. Por ejemplo, el AgCl precipitará cuando la concentración de  $\text{Ag}^+$  sea mayor que :

$$\frac{K_{s\text{AgCl}}}{(\text{Cl}^-)} = \frac{1.0 \times 10^{-10}}{(\text{Cl}^-)}$$

precipitando el AgCl y el AgI simultáneamente.

Cuando comienza a precipitar AgCl, los iones  $\text{Ag}^+$  estarán en equilibrio con ambos precipitados, y deberán satisfacer simultáneamente las expresiones ( V-2 ) y ( V-3 ), o sea :

$$(\text{Ag}^+) = \frac{K_{s\text{AgCl}}}{(\text{Cl}^-)} = \frac{K_{s\text{AgI}}}{(\text{I}^-)} \quad (\text{V-4})$$

o bien,

$$\frac{(\text{I}^-)}{(\text{Cl}^-)} = \frac{K_{s\text{AgI}}}{K_{s\text{AgCl}}} = \frac{1.7 \times 10^{-16}}{1.0 \times 10^{-10}} = \frac{1}{5.9 \times 10^5}$$

Es decir, que el AgCl comenzará a precipitar cuando la concentración del yoduro sea aproximadamente una millonésima de la concentración del ion cloruro. Si la concentración inicial de los iones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{I}^-$  es 0.01 M , precipitará AgCl cuando :

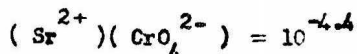
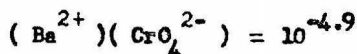
$$(\text{I}^-) = \frac{0.1}{5.9 \times 10^5} = 1.7 \times 10^{-7} \text{ M} = 2.17 \times 10^{-5} \text{ g/l}$$

En teoría esta operación de separación se efectúa casi totalmente; en la práctica la separación se realiza cuando se establece el punto en el cual la precipitación del yoduro sea casi total.

10. Separación de los iones en pH controlado.

Este procedimiento se basa en que cuando se fija el pH de una disolución, por ejemplo con una solución reguladora, es posible precipitar una parte de los cuerpos presentes al añadir un reactivo determinado.

Por ejemplo, la separación de  $Ba^{2+}$  y  $Sr^{2+}$ . El cromato de bario es menos soluble que el cromato de estroncio.



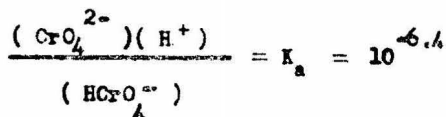
El  $CrO_4^{2-}$  es una base y, para el par  $HCrO_4^- / CrO_4^{2-}$ ,  $pK_a = 6.4$

Los cromatos son por consiguiente q más solubles en pH inferior a 6.4. Se puede seleccionar una zona de pH en la que el bario precipite completamente, solubilidad  $\leq 10^{-5}$ , y el estroncio, incluy so  $10^{-2}$  M, no precipite.

Se ve que  $(Ba^{2+}) = 10^{-5}$  corresponde  $(CrO_4^{2-}) = 10^{-4.9}$

y  $(Sr^{2+}) = 10^{-2}$  corresponde  $(CrO_4^{2-}) = 10^{-2.4}$

Si se añade a la disolución cromato  $10^{-1}$  M, de :



se deduce en el primer caso  $(H^+) = 10^{-2.5}$  y, en el segundo caso  $(H^+) = 10^{-5.0}$ . Deberá, pues, utilizarse  $2.5 < pH < 5.0$ , por ejemplo, solución amortiguadora acetato.

## 11. Valoraciones por Precipitación.

### A.- Introducción.

Las valoraciones en las que se llevan a cabo reacciones de precipitación, no son tan utilizadas en los análisis químicos como lo son otro tipo de valoraciones; de hecho, las valoraciones por precipitación se limitan, generalmente, a la precipitación de los iones  $\text{Ag}^+$  por medio de aniones como :  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  y  $\text{SCN}^-$ . Entre las razones que limitan el uso de este tipo de valoraciones tenemos las siguientes :

a.- Falta de indicadores adecuados

b.- Velocidad de reacción muy lenta en muchas ocasiones, particularmente en la valoración de soluciones muy diluidas.

c.- Errores en la vecindad del punto de equivalencia debido a que la solución por valorar ya no está saturada por los iones que se desea precipitar y la precipitación en este punto se vuelve mucho más lenta.

d.- Facilidad de que se presenten fenómenos de coprecipitación.

Sin embargo, se pueden seguir algunas valoraciones por precipitación mediante métodos electroquímicos ( potenciometría, amperometría, etc. ) con lo cual se eliminan gran parte de los inconvenientes presentados anteriormente.

A continuación se estudiarán los cálculos para la determinación de las curvas de valoración por precipitación, algunos métodos de valoración con indicadores ( para precipitación de sales de plata ) y los cálculos para la determinación de las curvas de valoración potenciométricas.

B.- Cálculo de una curva de valoración por precipitación.

Se tomará como ilustración el siguiente ejemplo :

Valoración de 50 ml de una solución 0.100 M de NaCl utilizando una solución valorada de  $\text{AgNO}_3$  0.100 M .  $K_s$  del  $\text{AgCl} = 1 \times 10^{-10}$   
Para esta curva se graficarán ml de  $\text{AgNO}_3$  añadido contra pCl --  
(  $\text{pCl} = - \log ( \text{Cl}^- )$  ). Debido a que la solución titulante es de la misma concentración que la solución que se valora, no se podrá despreciar el aumento de volumen.

Ya que el NaCl en solución acuosa se encuentra completamente disociado, el número de moles iniciales de  $\text{Cl}^-$  será :

$$\frac{0.1 \text{ mol}}{x} = \frac{1000 \text{ ml}}{50 \text{ ml}}$$

$$x = 5 \times 10^{-3} \text{ mol} = 5 \text{ mmol de } \text{Cl}^-$$

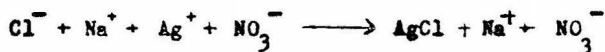
El cálculo se dividirá en :

a) Inicialmente .

$$(\text{Cl}^-) = 0.100 \text{ M} \quad ; \quad \text{pCl} = 1.00$$

b) Antes del punto de equivalencia.

Al agregar  $\text{AgNO}_3$  a la solución, se efectuará la siguiente reacción :



puesto que el producto de solubilidad de  $\text{AgCl}$  es tan pequeño, se puede considerar que esta reacción se llevará a cabo cuantitativamente hasta puntos muy cercanos del punto de equivalencia. Si se ha agregado un volumen V de solución valorada se tendrá :

$$y = \frac{\text{No. de moles de Ag}^+ \text{ añadidas}}{\text{añadidas}} = 0.100 \frac{\text{mmol}}{\text{ml}} \times V \text{ ml}$$

"y" moles de  $\text{Ag}^+$  reaccionarán con "y" moles de  $\text{Cl}^-$  para dar "y"-moles de  $\text{AgCl}$  casi cuantitativamente. La concentración de  $\text{Cl}^-$  libre estará dada por :

$$(\text{Cl}^-)_{\text{libre}} = \frac{\text{mmol de Cl}^- \text{ libre}}{\text{volumen total de solución (ml)}} = \frac{5 - y}{50 + V}$$

$$p\text{Cl} = -\log \frac{5 - y}{50 + V}$$

c) En el punto de equivalencia.

En este punto, todo el  $\text{Cl}^-$  habrá reaccionado con  $\text{Ag}^+$  y se tendrá el equilibrio :



$$(\text{Ag}^+) = (\text{Cl}^-)$$

Del producto de solubilidad se obtiene :

$$(\text{Ag}^+)(\text{Cl}^-) = 10^{-10}$$

$$(\text{Cl}^-)^2 = 10^{-10} \quad ; \quad (\text{Cl}^-) = 10^{-5}$$

$$p\text{Cl} = -\log 10^{-5} = 5$$

d) Después del punto de equivalencia.

Habrà un exceso de  $\text{Ag}^+$ . Si se han agregado en total "y" mmol de  $\text{Ag}^+$ , la concentración de este ion libre será :

$$(\text{Ag}^+)_{\text{libre}} = \frac{\text{mmol de Ag}^+ \text{ añadidas} - \text{mmol de Ag}^+ \text{ que reaccionaron con Cl}^-}{\text{Volumen total de solución}} = \frac{y - 5}{50 + V}$$

además :



$$(\text{Cl}^-) = \frac{1 \times 10^{-10}}{(\text{Ag}^+)}$$

de donde :

$$(\text{Cl}^-) = \frac{10^{-10} (50 + V)}{y - 5} \quad ; \quad \text{pCl} = - \log \frac{10^{-10} (50 + V)}{y - 5}$$

Los datos y la curva de valoración ( figura V-10 ) que se obtig  
nen mediante estos cálculos se dan a continuación:

ml de $\text{AgNO}_3$ añadidos	$\text{Cl}^-$	pCl
0.0	0.100	1.00
10.0	0.667	1.17
20.0	0.043	1.37
30.0	0.025	1.60
40.0	0.011	1.96
49.0	0.001	3.00
50.0	$1.0 \times 10^{-5}$	5.00
51.0	$1.0 \times 10^{-7}$	7.00
60.0	$1.1 \times 10^{-8}$	7.96

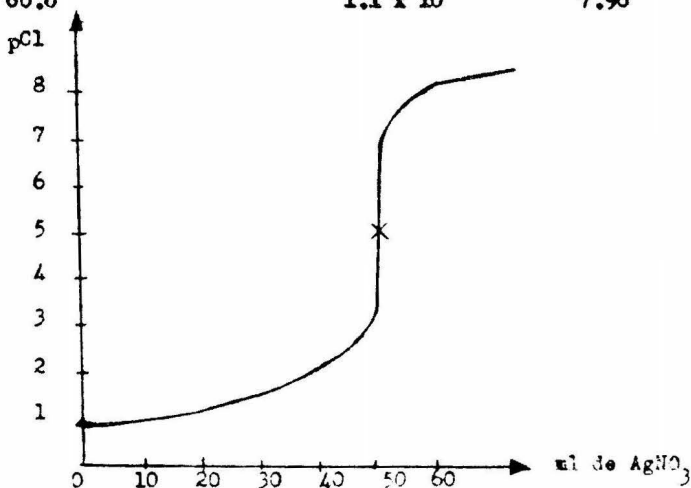


Fig. V-10. Valoración de NaCl 0.100 M con  $\text{AgNO}_3$  0.100M.

C.- Indicadores en las valoraciones por precipitación.

( Formación de sales de plata insolubles ).

a.- Método de Mohr.

Este método es aplicable a la valoración de iones  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  y  $\text{CN}^-$  con  $\text{Ag}^+$ . No es aplicable a iones  $\text{I}^-$  porque se presentan fenómenos de adsorción. El indicador utilizado es el ion  $\text{CrO}_4^{2-}$  que precipita con los iones  $\text{Ag}^+$  dando una precipitado rojo de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  que indica el fin de la valoración.

Por ejemplo, en la valoración de  $\text{Cl}^-$  con  $\text{Ag}^+$  tenemos los datos siguientes :

$$\text{solubilidad de AgCl} = 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{solubilidad de Ag}_2\text{CrO}_4 = 7.9 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Al agregar  $\text{Ag}^+$  a una solución que contiene iones  $\text{Cl}^-$  en concentración mucho mayor que iones  $\text{CrO}_4^{2-}$ , precipitará primero la sal menos soluble,  $\text{AgCl}$ , y la sal más soluble,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , precipitará hasta que haya en solución una concentración de iones  $\text{Ag}^+$  suficientemente grande para rebasar el producto de solubilidad del  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ .

Dados :

$$K_B \text{ de AgCl} = 1 \times 10^{-10}$$

$$K_B \text{ de Ag}_2\text{CrO}_4 = 2 \times 10^{-12}$$

Se tendrá en el punto de equivalencia de la valoración de  $\text{Cl}^-$  con  $\text{Ag}^+$  :

$$(\text{Ag}^+) = (\text{Cl}^-) = 10^{-5}$$

$$(\text{CrO}_4^{2-})(\text{Ag}^+)^2 = 2 \times 10^{-12}$$

$$(\text{CrO}_4^{2-}) = \frac{2 \times 10^{-12}}{(10^{-5})^2}$$

$$(\text{CrO}_4^{2-}) = 0.02 \text{ M}$$

Esta concentración de ion cromato necesaria para que no se forme el precipitado rojo, indicador del punto de equivalencia exacto, es demasiado grande puesto que daría a la solución que se valora un color amarillo muy intenso, que no permitiría ver bien la aparición del precipitado rojo en el fin de la valoración. La concentración que se usa normalmente del indicador  $\text{CrO}_4^{2-}$  es de  $5 \times 10^{-3}$  a  $1 \times 10^{-2}$  M, pero el error que se tiene por esto es muy pequeño como se ve en ejemplo siguiente :

5 mmol de NaCl disueltos en 50 ml de solución  $10^{-2}$  M de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  se valoran con una solución de  $\text{AgNO}_3$  0.100 M .

La concentración inicial de  $\text{Cl}^-$  es :

$$(\text{Cl}^-) = \frac{\text{mmol de Cl}^-}{\text{ml de solución}} = \frac{5}{50} = 0.1 \text{ M}$$

En el punto de equivalencia se habrá añadido a la solución la cantidad de  $\text{Ag}^+$  :

$$(V_{\text{Cl}^-})(M_{\text{Cl}^-}) = (V_{\text{Ag}^+})(M_{\text{Ag}^+})$$

$$V_{\text{Ag}^+} = \frac{50 \text{ ml} \times 0.1 \text{ M}}{0.1 \text{ M}} = 50 \text{ ml}$$

La solución en el punto final será de 100 ml y la concentración de  $\text{CrO}_4^{2-}$  será :

$$(\text{CrO}_4^{2-}) = \frac{\text{mmol de CrO}_4^{2-}}{\text{ml de solución}} = \frac{0.01 \times 50}{100} = 5 \times 10^{-3}$$

y como :

$$(\text{Ag}^+)^2 (\text{CrO}_4^{2-}) = 2 \times 10^{-12}$$

$$(\text{Ag}^+)^2 = \frac{2 \times 10^{-12}}{5 \times 10^{-3}} \quad ; \quad (\text{Ag}^+) = 2 \times 10^{-5}$$

y  $\text{pAg} = 4.70$

Para 100 ml de solución, la concentración de  $\text{Cl}^-$  correspondiente es :

$$(\text{Cl}^-) = \frac{1 \times 10^{-10}}{4 \times 10^{-5}} = 5 \times 10^{-6}$$

El número de mmol de ambos iones es :

$$\text{mmol de Ag}^+ = 2 \times 10^{-5} \times 100 = 2 \times 10^{-3}$$

$$\text{mmol de Cl}^- = 5 \times 10^{-6} \times 100 = 5 \times 10^{-4}$$

Sabemos que en el punto de equivalencia exacto :

$$\text{mmol de Ag}^+ - \text{mmol de Cl}^- = 0$$

y por los cálculos observamos que en el punto en que aparece el precipitado rojo de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  que marca el fin de la valoración :

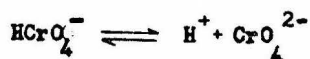
$$\text{mmol de Ag}^+ - \text{mmol de Cl}^- = 2 \times 10^{-3} - 5 \times 10^{-4} = 15 \times 10^{-4}$$

Como las mmol de  $\text{Cl}^-$  iniciales eran 5, el % de error será :

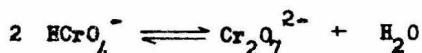
$$\frac{0.0015}{5} \times 100 = 0.03 \%$$

Es decir, el error es despreciable. En la práctica, sin embargo, el error puede ser más grande que el que se ha calculado por lo que conviene al hacer la valoración, correr también un blanco.

Este tipo de valoraciones se limita a soluciones en un intervalo de pH entre 6 y 10, pues a  $\text{pH} > 10$  precipitan óxidos de plata y a  $\text{pH} < 6$  la concentración del ion  $\text{CrO}_4^{2-}$  disminuye por desplazamiento del equilibrio :



que se corre hacia la izquierda favoreciendo la formación de  $\text{HCrO}_4^-$  el cual a su vez participa en el equilibrio :

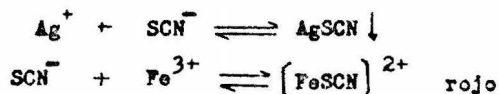


que al aumentar la cantidad de  $\text{HCrO}_4^-$  se desplaza a la derecha.

Si la cantidad de  $\text{CrO}_4^{2-}$  disminuye mucho, se necesitará agregar mayor cantidad de iones  $\text{Ag}^+$  para formar el precipitado, lo cual conduce a errores grandes en la determinación del punto final.

b.- Método Volhard.

Este método puede ser utilizado para la valoración directa de  $\text{Ag}^+$  o la valoración indirecta de  $\text{I}^-$  o  $\text{Br}^-$ . El agente titulante es  $\text{SCN}^-$  y el indicador es el ion  $\text{Fe}^{3+}$ . Las reacciones que se efectúan son :



Estas valoraciones requieren medio ácido para evitar la hidrólisis del indicador  $\text{Fe}^{3+}$ . En la valoración indirecta se tienen errores importantes si la sal de plata del anión que se valora es más soluble que el  $\text{AgSCN}$  pues se tendrá que el equilibrio :



estará desplazado hacia la derecha en mayor grado a medida que  $K_s$  de  $\text{AgX}$  sea mayor que  $K_s$  de  $\text{AgSCN}$  y debido a esto, el  $\text{SCN}^-$  será consumido no sólo por el exceso de  $\text{Ag}^+$  sino también por el precipitado mismo. Es por ello que este método no se utiliza en la val

loración de  $\text{Cl}^-$  ya que  $K_s (\text{AgCl}) > K_s (\text{AgSCN})$ .

Como ilustración consideremos el siguiente ejemplo .

2.5 mmol de  $\text{AgNO}_3$  disueltas en 75 ml de agua, se valoran por el método directo con  $\text{KSCN } 10^{-1} \text{ M}$ . La concentración de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  en el punto de equivalencia es 0.015 M. A esta concentración de indicador, se encuentra que la concentración de  $\text{SCN}^-$  necesario para formar el color rojo detectable es  $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ . Calcular el % de error en esta valoración, sabiendo que :

$$K_s \text{ de AgSCN} = 1 \times 10^{-12} \quad \text{y} \quad K_{\text{est}} \text{ de FeSCN}^{2+} = 91$$

En el punto de equivalencia exacto :

$$\text{mmol de } \text{SCN}^- - \text{mmol de } \text{Ag}^+ = 0$$

En el punto de equivalencia el tiocianato está presente como  $\text{SCN}^-$  y  $\text{FeSCN}^{2+}$ . La concentración de estas especies es :

$$(\text{FeSCN}^{2+}) = x$$

$$(\text{Fe}^{3+}) = 0.015 - x$$

$$(\text{SCN}^-) = 1 \times 10^{-5} - x$$

Sustituyendo estos valores en la  $K_{\text{est}}$  de  $\text{FeSCN}^{2+}$ , obtenemos :

$$K_{\text{est}} = \frac{(\text{FeSCN}^{2+})}{(\text{Fe}^{3+})(\text{SCN}^-)} = \frac{x}{(0.015 - x)(1 \times 10^{-5} - x)} = 91$$

$$x = (\text{FeSCN}^{2+}) = 5.8 \times 10^{-6}$$

$$(\text{SCN}^-) = 4.2 \times 10^{-6}$$

A partir del  $K_s$  de  $\text{AgSCN}$ , obtenemos que :

$$(\text{Ag}^+) = 2 \times 10^{-7}$$

En el punto de equivalencia que da el indicador :

$$5.8 \times 10^{-4} + 4.2 \times 10^{-4} - 2 \times 10^{-5} = 9.8 \times 10^{-4}$$

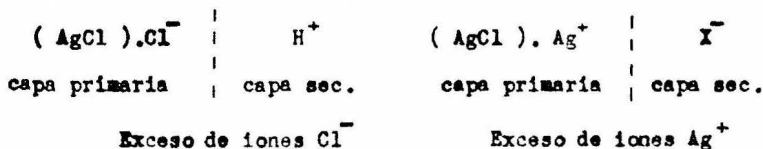
Como las mmol de  $Ag^+$  iniciales eran 2.5, el % de error será :

$$\frac{9.8 \times 10^{-4}}{2.5} \times 100 = 0.04 \%$$

c.- Indicadores de adsorción.

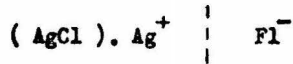
El fenómeno que presentan algunos compuestos orgánicos coloreados de adsorberse sobre la superficie de un precipitado modificando su estructura y cambiando su color se ha utilizado para indicar el punto final en valoraciones de precipitación de sales de plata.

El mecanismo de trabajo de estos indicadores es : cuando a una solución de  $Cl^-$  se le agrega  $AgNO_3$ , las partículas del precipitado  $AgCl$  que son finas, tienden a retener iones  $Cl^-$  en su superficie ( iones  $Cl^-$  adsorbidos ) formando una capa primaria de adsorción, lo cual causa que las partículas coloidales de  $AgCl$  quedan cargadas negativamente y que atraigan a otras partículas positivas de la solución para formar una capa secundaria de adsorción, más dispersa que la primaria. Si continúa añadiéndose  $AgNO_3$  hasta que los iones  $Ag^+$  estén en exceso, éstos desplazarán a los iones  $Cl^-$  de la capa primaria por lo que ésta quedará cargada positivamente y atraerá aniones de la solución para la formación de la capa secundaria.



Así por ejemplo, con el indicador fluoresceína, que es un ácido débil (  $HFl$  ), al ser agregado a la solución se ionizará parcial-

mente en iones  $H^+$  y  $Fl^-$ , el anión  $Fl^-$  será adsorbido por el precipitado cuando los iones  $Ag^+$  estén en exceso, es decir, al rebasarse el punto de equivalencia, formándose el agregado :



de color rosa intenso. ( Valoración en exceso ).

Para el uso de estos indicadores debe tomarse en cuenta lo siguiente :

α ) Evitar la coagulación del precipitado en grandes partículas que se van al fondo del recipiente. Para esto se puede utilizar alguna sustancia que no interfiera y sirva como coloide protector. Por ejemplo : dextrina.

β ) El indicador no debe ser adsorbido muy débilmente porque no se notará el cambio de color sino hasta mucho después del punto de equivalencia. Tampoco debe adsorberse muy fuertemente porque desplazará al ion adsorbido en la capa primaria mucho antes de llegar al punto de equivalencia. La adsorción ideal sería la que empezara justo antes del punto de equivalencia y aumentara rápidamente en dicho punto.

γ ) El pH del medio es importante pues los indicadores son ácidos o bases débiles que en su ionización están influidos por el pH. Algunos indicadores de adsorción son :

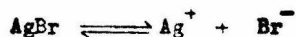
Nombre	Ion valorado	Ion titulante	Condiciones
Dicloro- fluoresceína	$Cl^-$	$Ag^+$	$4 < pH < 10$
Fluoresceína	$Cl^-$	$Ag^+$	$7 < pH < 10$
Eosina	$Br^-$ , $I^-$ , $SCN^-$	$Ag^+$	desde $pH=2$



Nombre	Ion valorado	Ion titulante	Condiciones
Violeta de metilo	$\text{Ag}^+$	$\text{Cl}^-$	sol. ácida
Rodamina 6 G	$\text{Ag}^+$	$\text{Br}^-$	sol. de $\text{HNO}_3$ hasta 0.3 M
Azul de bromo - fenol	$\text{Hg}_2^{2+}$	$\text{Cl}^-$	sol. 0.1 M

D.- Cálculo de una curva potenciométrica para una valoración por precipitación.

Algunas reacciones de precipitación involucran especies cuya concentración puede seguirse a lo largo de una valoración por medio de un potenciómetro. Tomaremos como ejemplo la valoración de una solución de  $\text{Br}^-$  con solución valorada de  $\text{AgNO}_3$ . Precipitará el  $\text{AgBr}$ , pero debido a que ningún precipitado es totalmente insoluble, se tendrá el equilibrio :

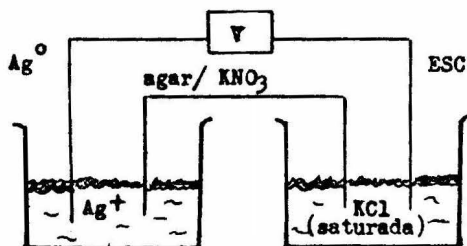


$$K_s = (\text{Ag}^+)(\text{Br}^-)$$

o sea, que a partir del momento en que se agregue  $\text{AgNO}_3$  se tendrá en solución una pequeña concentración de iones  $\text{Ag}^+$ , la cual aumentará muy lentamente al ir disminuyendo la concentración de  $\text{Br}^-$  y aumentará rápidamente en el punto de equivalencia.

En este caso es posible constituir una celda con la estructura siguiente :





Puesto que en la solución se tienen iones  $\text{Ag}^+$ , el electrodo - indicador será una barra de  $\text{Ag}^0$ . Como referencia se utiliza el electrodo saturado de calomel ( $E = 0,245 \text{ v}$ ). Se utiliza como contacto un puente salino de  $\text{KNO}_3$  en vez de  $\text{KCl}$  para evitar que pasen iones  $\text{Cl}^-$  del puente a la solución pues se precipitarían con los iones  $\text{Ag}^+$ .

La variación del potencial a lo largo de la valoración, será - ( se desprecia la dilución ) la siguiente :

a) Antes del punto de equivalencia.

La reacción que se efectúa es :



Llamando  $C_0$  a la concentración inicial de  $\text{Br}^-$  en la solución, al agregar  $x C_0$  de  $\text{AgNO}_3$ , puesto que la reacción es casi totalmente cuantitativa ( $K_s$  del orden de  $10^{-12}$ ), se formará  $x C_0$  de  $\text{AgBr}$  y quedará en solución  $C_0 - x C_0 = C_0 (1 - x)$  de ion  $\text{Br}^-$ .

#  $x$  es una fracción de la concentración inicial y su valor está dado por :

$$x = \frac{\text{ml de solución valorada agregada en un punto cualquiera}}{\text{ml de } \text{AgNO}_3 \text{ requeridos para llegar al punto de equivalencia}}$$

$$K_s = (Ag^+)(Br^-) \quad ; \quad (Ag^+) = \frac{K_s}{C_o(1-x)}$$

y el potencial de la celda dado por la ecuación de Nernst es :

$$E = E'^{\circ}_{Ag^+/Ag^{\circ}} - \frac{RT}{nF} \ln (Ag^+) = E'^{\circ}_{Ag^+/Ag^{\circ}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{K_s}{(Br^-)}$$

siendo  $E'^{\circ}_{Ag^+/Ag^{\circ}}$  el potencial normal del sistema plata respecto al electrodo saturado de calomel, es decir :

$$E'^{\circ}_{Ag^+/Ag^{\circ}} \text{ respecto al ESH} - E_{ESC} = 0.800 - 0.245 = 0.555 \text{ v}$$

Tomando  $T = 30^{\circ}C$

$$E = 0.555 - 0.06 \text{ p}K_s - 0.06 \log C_o (1-x)$$

Los primeros dos miembros de la derecha son constantes y se pueden agrupar en un término constante al que se llamará  $E^{\circ}_{AgBr}$  - entonces :

$$E = E^{\circ}_{AgBr} - 0.06 \log C_o (1-x)$$

b) En el punto de equivalencia.

$$(Ag^+) = (Br^-) = K_s^{1/2}$$

$$E = E'^{\circ}_{Ag^+/Ag^{\circ}} + 0.06 \log (Ag^+) = 0.555 + 0.06 \log K_s^{1/2}$$

$$E = 0.555 - \frac{0.06}{2} (12) = 0.195 \text{ v}$$

c) Después del punto de equivalencia.

La concentración de  $Ag^+$  va a aumentar rápidamente. Si se ha agregado  $x C_o$  de  $AgNO_3$  ( $x > 1$ ), la concentración de  $Ag^+$  libre será  $x C_o - C_o = C_o(1-x)$  y el potencial estará dado por :

$$E = 0.555 + 0.06 \log C_0 (1 - x)$$

En la figura ( V-11 ) se da la curva de valoración para una solución  $10^{-1}$  M de  $\text{Br}^-$  utilizando solución valorada de  $\text{AgNO}_3$  0.1 M.

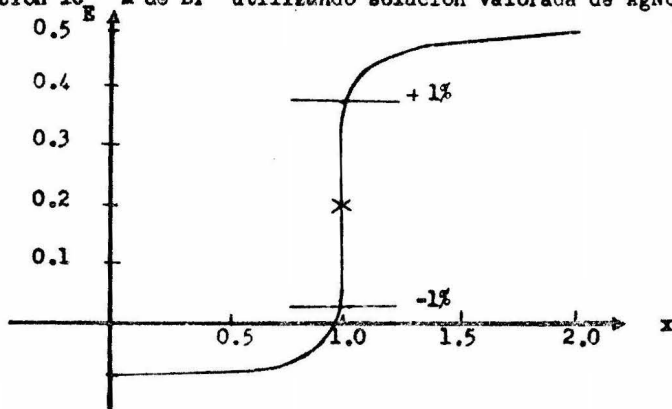


Fig. V-11. Valoración de una solución  $10^{-1}$  M de  $\text{Br}^-$  con  $\text{AgNO}_3$  0.1 M .

Puntos de interés :

$$x = 0.5 \quad E = 0.555 - 0.06 \log 0.1(1 - 0.5) = 0.06(12)$$

$$E = -0.087 \text{ v}$$

$$x = 1 \quad E = 0.195 \text{ v}$$

$$x = 2 \quad E = 0.555 + 0.06 \log 10^{-1}(2 - 1) = 0.495 \text{ v}$$

$$x = 0.99 \quad E = 0.555 - 0.06(12) - 0.06 \log 0.1(1 - 0.99)$$

$$E = 0.015 \text{ v}$$

$$x = 1.01 \quad E = 0.555 + 0.06 \log 0.1(1.01 - 1) = 0.375 \text{ v}$$

## 12. Gravimetría por Formación de Precipitado.

El análisis gravimétrico o análisis cuantitativo por pesadas - consiste en separar y pesar un elemento o compuesto que se encuen

tra en una relación estequiométrica definida con la sustancia que se determina. Es decir, que el peso del elemento o compuesto se puede calcular conociendo su fórmula, y la de la sustancia que se pesa.

Los métodos gravimétricos se clasifican de acuerdo al tipo de separación que se emplea en la sustancia a determinar, siendo los más importantes : a) métodos por precipitación, b) métodos por volatilización, c) métodos gravimétricos del electroanálisis y, d) métodos físicos de separación. En este curso únicamente se tratará el primer método.

#### a.- Métodos por formación de precipitado.

##### d) Introducción.

Consiste en precipitar de la solución el componente que se va a determinar, en forma de un compuesto tan escasamente soluble que las pérdidas por solubilidad sean despreciables. El precipitado formado se filtra, se lava, se seca y se pesa. Al componente se le puede pesar en la misma forma en que precipita ( por ejemplo, el  $\text{PbSO}_4$  ), o transformándolo a otra sustancia que lo contenga y que reúna mejores condiciones para pesarlo ( por ejemplo, el precipitado de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , el cual se calcina, transformándolo a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , el cual se pesa ), o bien, pasándolo en otra sustancia que no lo contiene, pero a la que está ligado por una relación estequiométrica conocida ( por ejemplo, para la determinación de  $\text{CO}_3^{2-}$ , se le puede precipitar como  $\text{BaCO}_3$ , este precipitado se calcina, transformándolo a  $\text{BaO}$  y el  $\text{CO}_3^{2-}$  se determina por una relación estequiométrica).

Para emplear el método de formación de precipitado en un análisis

lisis, deben tenerse en cuenta los siguientes factores :

i) El precipitado debe ser muy poco soluble, para lo cual debe tenerse en cuenta el producto de solubilidad, la presencia de sales con o sin ion común, de ácidos y bases y la temperatura.

ii) El precipitado debe tener ciertas características físicas, como por ejemplo, un determinado tamaño para que se le pueda separar fácilmente de la solución por filtración, y eliminar las impurezas por lavado.

iii) El precipitado debe poder transformarse en una sustancia pura de composición química definida.

### B ) Propiedades de los precipitados.

#### i) Adsorción.

En los precipitados de estructura cristalina se observa que en el interior del cristal, las fuerzas electrostáticas se equilibran y determinan la estabilidad de la red cristalina. Sin embargo, en la superficie se hacen sentir atracciones por los iones presentes en la disolución, particularmente en las aristas y los vértices del cristal. Esto da lugar al fenómeno de adsorción. El precipitado adsorbe preferentemente sus propios iones. Así, un precipitado de  $\text{AgCl}$  en presencia de  $\text{KCl}$  adsorberá los iones  $\text{Cl}^-$ , de preferencia sobre los otros iones de la disolución. La adsorción crece con la carga de los iones; los iones polivalentes son adsorbidos con más facilidad. Las moléculas polares o polarizables también pueden ser adsorbidas.

#### ii) Oclusión.

Cuando la precipitación es rápida y los cristales imperfectos, algunos iones extraños al precipitado se encuentran o-

cluidos en los cristales. Estas impurezas pueden evitarse si se deja crecer a los cristales lentamente y también por envejecimiento o digestión del precipitado, que consiste en dejar el precipitado en contacto con la solución en que se formó durante un tiempo conveniente.

Tanto la adsorción superficial como la oclusión son dos tipos de contaminación del precipitado que se conocen como coprecipitación.

### iii) Post-precipitación.

Es otro tipo de contaminación del precipitado que consiste en una precipitación posterior, de composición diferente sobre la superficie del precipitado principal. La producen sustancias poco solubles, que forman soluciones saturadas y que, generalmente, tienen un ion común con el precipitado primario. Cuanto más tiempo esté en contacto el precipitado con la solución, mayor es la post-precipitación.

A P E N D I C E

T R A B A J O S D E L A B O R A T O R I O

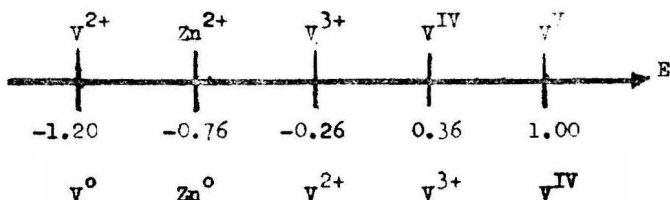


## OXIDANTES Y REDUCTORES

### I. Reacciones de óxido-reducción con cambio de color

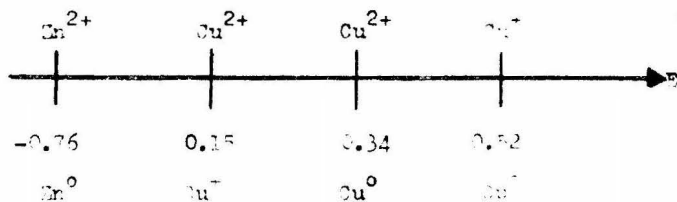
1) A 5 ml de solución  $10^{-1}$  M de V(V) agregar un poco de -- polvo de zinc y agitar hasta observar un cambio de color en -- la solución de amarillo a azul. Posteriormente, agregar un po co más de polvo de zinc y agitar hasta el cambio de color de azul a verde. Finalmente agregar otro poco de polvo de zinc y agitar con lo cual se observará un cambio de color de verde a violeta.

La escala de potenciales de las especies puestas en -- juego en esta experiencia es:

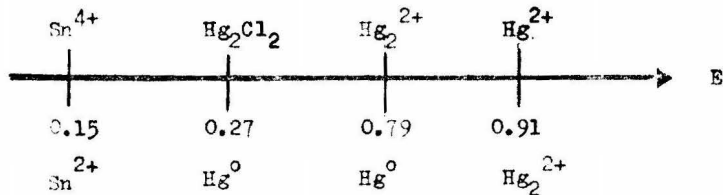


Utilizando los datos de la escala, anotar las **reaccio-** nes que corresponden a cada cambio de color en la **experiencia** realizada.

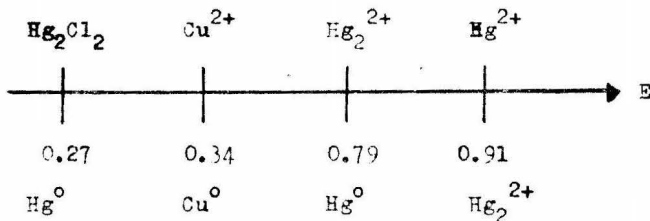
2) En un vaso de precipitados con 5 ml de solución  $10^{-1}$  M de  $CuSO_4$ , sumergir una laminilla de zinc y agitar. Anotar sus observaciones y la(s) reacción(es) que se efectía(n).



3) A 3 ml de solución de  $\text{HgCl}_2$   $10^{-1}$  M (incolora), agregar poco a poco solución de  $\text{SnCl}_2$   $10^{-1}$  M (incolora) hasta la formación de un precipitado blanco. Posteriormente, continuar agregando  $\text{SnCl}_2$  hasta el cambio de color del precipitado de blanco a gris. ¿Cuáles son las reacciones que se efectúan? ¿A qué compuestos corresponden los precipitados blanco y gris?

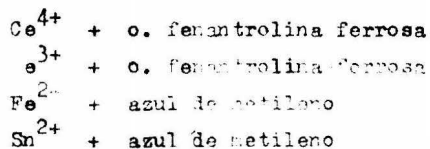


4) En un vaso de precipitados con 5 ml de solución de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$   $10^{-1}$  M, sumergir un alambre de cobre y agitar. Se observará un depósito negro sobre el alambre. Explicar la experiencia mediante la escala de potenciales.



## II. Escala de potenciales.

Con la ayuda de las siguientes reacciones, poner de manifiesto el poder más o menos oxidante de los compuestos (uso de indicadores de óxido-reducción) a  $\text{pH} = 0$





## ACIDOS Y BASES I

### I. Escala de pH.

Indicar si las soluciones de los compuestos siguientes ---  
(a concentración  $10^{-1}M$ ) son ácidas o básicas:

$Na_2CO_3$  ( $pK_a$   $HCO_3^-/CO_3^{2-} = 10.3$ );  $CH_3COOH$  ( $pK_a = 4.75$ );  $NH_3$  -  
( $pK_a = 9.25$ );  $NH_4Cl$  ( $pK_a = 9.25$ );  $NaH_2PO_4$  ( $pK_a$   $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-} = 7.2$   
 $pK_a$   $H_3PO_4/H_2PO_4^- = 2.2$ );  $Na_2HPO_4$  ( $pK_a$   $HPO_4^-/PO_4^{2-} = 12.3$ ).

Clasifique cada compuesto dentro de alguno de los tres grupos siguientes, utilizando para ello los indicadores que se dan en la tabla.

I  $pH < 3$

II  $3 < pH < 8$

III  $pH > 8$

Tabla de Indicadores

Nombre del indicador	Color		pH de vire
	forma ácida	forma básica	
Anaranjado de Metilo	rojo	anaranjado	3.1 - 4.4
Rojo de Metilo	rojo	amarillo	4.2 - 6.2
Fenolftaleína	incoloro	rojo	8.0 - 9.9

### II. Mezcla de Acidos.

Medir el pH de soluciones  $10^{-1} M$  de  $NH_4Cl$  (1); ácido acético (2) y ácido oxálico (3) mediante papel pH. Posteriormente, mezclar (1) y (2) en proporciones iguales y medir el pH. A la mezcla de (1) y (2) agregue una proporción igual de la solución (3) y mida nuevamente el pH.

a) ¿ Qué observó ?.

b) En base a sus conocimientos explique a que se deben los resultados observados.

$$pK_a (\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4.75$$

$$pK_a (\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9.25$$

$$pK_a (\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2/\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-) = 1.25$$

### III. Neutralización de un ácido fuerte por una base fuerte.

Utilizando como indicador unas gotas de fenolftaleína, efectúe la neutralización de 25 ml de la solución problema de HCl mediante una solución valorada de NaOH  $10^{-1}$  M. El fin de la neutralización estará marcado por el vire del indicador de incoloro a rosa.

- ¿ Qué volumen utilizó de NaOH para la neutralización ?
- Escriba la reacción de neutralización de HCl con NaOH e - indique cuál es el pH de la solución en el punto de equivalencia de la neutralización. ¿Por qué?.
- Calcule la concentración inicial de HCl.

### IV. Neutralización de una base débil con un ácido fuerte.

Efectúe la neutralización de 25 ml de la solución problema de amoniaco con HCl  $10^{-1}$  M, utilizando como indicador el verde de bromocresol. El fin de la neutralización estará marcado por el vire del indicador de azul a verde.

- ¿ Qué volumen utilizó de HCl para la neutralización ?.
- Escriba la reacción de neutralización.
- Calcule el pH en el punto de equivalencia.
- Calcule la concentración inicial de amoniaco.

## ACIDOS Y BASES II

### I. Influencia de la dilución sobre el pH.

Mediante el empleo de papel pH, mida el pH de soluciones 1 M de  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$  y  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . Posteriormente diluya las soluciones hasta tener una concentración aproximadamente  $10^{-4}$  M y mida nuevamente el pH. Explique los resultados obtenidos.

### II. Soluciones amortiguadoras.

1) A 10 ml de una solución  $10^{-1}$  M de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  añada unas gotas del indicador rojo de fenol (amarillo a  $\text{pH} \leq 6$ ; rojo a  $\text{pH} \geq 8$ ) y agregue poco a poco solución de sosa  $10^{-1}$  M, hasta el virar del indicador de amarillo a naranja. En este punto compruebe por medio de papel pH que el pH de la solución sea aproximadamente igual a 7. Posteriormente agregue unas gotas del indicador timolftaleína (incolora a  $\text{pH} \leq 9.3$ ; azul a  $\text{pH} \geq 10.5$ ) y agregue sosa midiendo el volumen que ocupe para obtener el virar del indicador. ( $\text{pK}_a \text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-} = 7.2$ ).

Paralelamente en un vaso de precipitados con agua destilada (15 a 20 ml) y unas gotas de timolftaleína, agregue solución de sosa gota a gota hasta el virar del indicador. Mida el volumen de sosa que ocupó.

2) A 10 ml de una solución de amoníaco  $10^{-1}$  M agregue unas gotas de fenolftaleína y añada poco a poco  $\text{HCl } 10^{-1}$  M hasta el virar del indicador de rojo a rosa fuerte. En este punto compruebe que el pH tenga un valor aproximado de 9. Posteriormente agregue unas gotas de rojo de metilo (rojo a  $\text{pH} \leq 4.4$ ; amarillo a  $\text{pH} \geq 6.2$ ) y añada  $\text{HCl}$  hasta el virar de color de la solución de naranja a rojo y mida el volumen de ácido gastado para lograrlo. ( $\text{pK}_a \text{NH}_4^+/\text{NH}_3 = 9.25$ ).

Paralelamente en un vaso de precipitados con agua destilada (15 a 20 ml) y unas gotas de rojo de metilo, agregue  $\text{HCl}$  hasta el virar de amarillo a rojo. Mida el volumen de ácido que necesité.

- a) Explique cuál es la función del primer indicador agregado en ambas experiencias.
- b) Compare el volumen gastado de sosa para el vire de la timolftaleína en el agua destilada y en la solución. Explique la diferencia.
- Compare el volumen gastado de ácido para el vire del rojo de metilo en el agua y en la solución. Explique la diferencia.

3) Prepare una solución amortiguadora de  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  (pK<sub>a</sub> = 9.25) partiendo de una solución  $10^{-1}$  M de amoníaco o de una solución  $10^{-1}$  M de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y agregando  $\text{NaOH } 10^{-1}$  M o  $\text{HCl } 10^{-1}$  M según convenga.

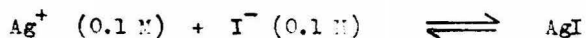
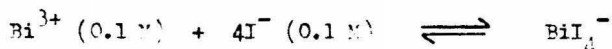
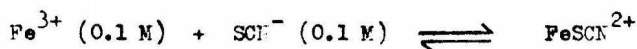
Para determinar el punto en el cual ha formado su solución amortiguadora escoja el indicador que debe usar de la siguiente tabla:

Nombre del indicador	Color		pH de vire
	forma ácida	forma básica	
Anaranjado de Metilo	rojo	anaranjado	3.1 - 4.4
Rojo de Metilo	rojo	amarillo	4.2 - 6.2
Fenolftaleína	incoloro	rojo	8.0 - 9.9
Verde de bromocresol	amarillo	azul	3.8 - 5.4

## COMPLEJOS

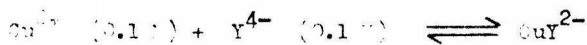
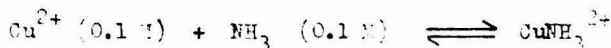
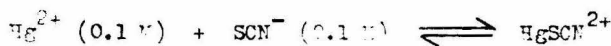
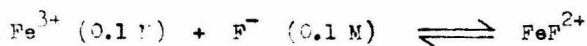
### I. Obtención de complejos coloreados.

Verificar en tubos de ensayo las siguientes reacciones. Em  
plee en cada caso un volumen aproximado de 1 ml de solución +  
de las sustancias reaccionantes.

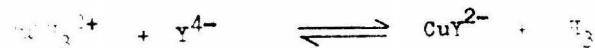
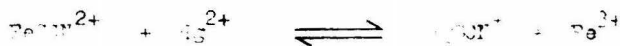


### II. Destrucción de complejos coloreados.

1) Por diferencia de estabilidad. En tubos de ensayo, ve  
rifique las siguientes reacciones empleando en cada uno, un -  
volumen de 2 ml (aproximadamente) de las sustancias reaccio-  
nantes:



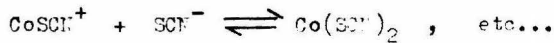
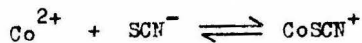
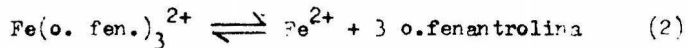
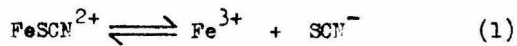
Después:





Explicar ¿por qué se destruyen los complejos?-

2) Por dilución. Se preparan las siguientes soluciones de complejos. Se diluye un pequeño volumen de las mismas y se examina, por el eje del tubo, el color resultante para observar la concentración total del complejo.

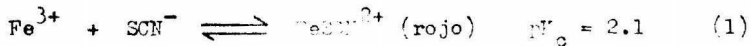


Nota. Para obtener el complejo, partir en cada caso de las sustancias apropiadas a concentración  $10^{-1}$  M. En el caso de la obtención de los complejos sucesivos del cobalto, partir de una solución de  $\text{Co}^{2+}$   $10^{-1}$  M y agregar directamente KSCN só lido hasta la formación del complejo superior (color azul).

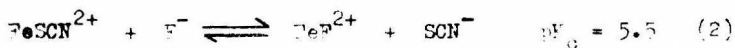
¿En cuál experiencia, (1) o (2) es más apreciable el efecto de la dilución? ¿Por qué?

¿Qué complejo del  $\text{Co}^{2+}$  se destruye más fácilmente con la dilución? ¿Por qué?

3) Por el pH. A 1 ml de una solución  $10^{-1}$  M de  $\text{Fe}^{3+}$ , añadir 1 ml de solución  $10^{-1}$  M de  $\text{SCN}^{-}$ :



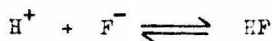
A esta solución, añadir solución de  $\text{F}^{-}$  0.1 M hasta desaparición del color rojo:



se forma el complejo  $\text{FeF}^{2+}$  más estable.

Finalmente, añadir unas gotas de ácido fuerte (por ejemplo HCl 5 M). El complejo  $\text{FeF}^{2+}$  se destruye porque se consumen iones  $\text{F}^{-}$  del equilibrio (2) para dar HF, lo cual ocasiona que

el equilibrio (2) se desplace hacia la izquierda. La coloración roja del  $\text{FeSCN}^{2+}$  vuelve a aparecer.



### III. Disolución amortiguadora de $\text{SCN}^-$ .

Se prepara una mezcla de  $\text{SCN}^-$  y  $\text{Hg}^{2+}$  en exceso, lo que da lugar a la solución amortiguadora  $\text{Hg}^{2+}/\text{HgSCN}^+$ . Añadir a esta solución una gota de solución  $10^{-2}$  M de  $\text{Fe}^{3+}$ , que va a servir, únicamente, para detectar las variaciones de  $\text{SCN}^-$  libre. Luego se añaden unas gotas de  $\text{SCN}^-$  diluido y se observa si hay o no variación del color.

Paralelamente a 2 ml de una solución  $10^{-2}$  M de  $\text{Fe}^{3+}$ , se le añade la misma cantidad de  $\text{SCN}^-$  y se observa la variación de color.

Explicar la diferencia entre ambas experiencias.

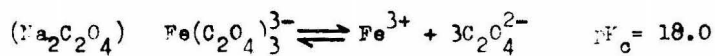
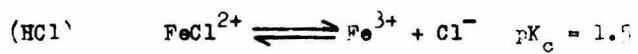
### IV. Identificación de cationes.

- 1) Identificación de  $\text{Fe}^{3+}$ . A 2 ml de una solución de  $\text{Fe}^{3+}$  añadir unas gotas de solución de  $\text{SCN}^-$ .
- 2) Identificación de  $\text{Fe}^{2+}$ . A 2 ml de una solución de  $\text{Fe}^{2+}$  añadir unas gotas de orto fenantrolina.
- 3) Identificación de  $\text{Ni}^{2+}$ . A 2 ml de una solución de  $\text{Ni}^{2+}$  añadir unas gotas de dimetil glicoxima.

En cada caso, escribir las reacciones que se efectúan y mostrar sus iones reactivos.

### V. Diferencia de estabilidad de los complejos.

Tomar 2 tubos de ensayo y colocar en cada uno de ellos 2 ml de una solución  $10^{-1}$  M de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ . En uno de ellos añadir 2 ml de  $\text{SCN}^- 10^{-2}$  M y en el otro, la misma cantidad de  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 10^{-1}$  M. Inmediatamente, añádase a cada tubo 5 gotas de solución de  $\text{SCN}^- 10^{-2}$  M.



Observar la intensidad de la coloración. ¿Qué nos indica?  
¿Qué objeto tiene agregar  $\text{SCN}^{-}$  ?.

BIBLIOGRAFIA

## BIBLIOGRAFIA.

- 1.- Alonso, M. and Winn, R.J.  
Fundamental University Physics.  
Adison-Wesley Publishing Company.  
U.S.A. ( 1967 ).
- 2.- Ander, P.M. and Sorreassa, A.J.  
Principles of Chemistry.  
Collier Macmillan.  
London ( 1968 ).
- 3.- Crumblay, R.A.  
Análisis Cuantitativo.  
C.F.C.A.  
México, D.F. ( 1969 ).
- 4.- Burriel, F. et. al.  
Química Analítica Cualitativa.  
4ª ED.  
Barcelona.  
Madrid. ( 1969 ).
- 5.- Butler, J.W.  
Cálculos de pH y de Solubilidad.  
Fondo Educativo Interamericano, S.A.  
Columbia. ( 1970 ).
- 6.- Casares Gil, J. et. al.  
Tratado de Análisis Químico.  
Tomo I.  
6ª Ed.  
J. Casares Gil.  
Madrid. ( 1971 ).
- 7.- Charlot  
Química Analítica General.  
Dorcy - Masson, S.A.  
México. ( 1972 ).

- 7.- Charlot, G., Badoz - Lambing, J. et Tremillon, B.  
Les Reactions Electrochimiques.  
Masson et Cie., Editeurs.  
Paris ( 1959 ).
- 9.- Charlot, G. et Bézier, D.  
Analyse Quantitative Mineral.  
3 éme. Ed.  
Masson et Cie., Editeurs.  
Paris (1955 ).
- 10.- Charlot, G.  
Chimie Analytique Générale.  
Tomo III. Exercices.  
Masson et Cie., Editeurs.  
Paris ( 1972 ).
- 11.- Day, R.A. and Underwood, A.L.  
Quantitative Analysis.  
2 nd. Ed.  
Prentice Hall, Inc.  
N.J. ( 1967 ).
- 12.- Denaro, A.  
Elementary Electrochemistry.  
Butterworth Ed.  
London ( 1945 ).
- 13.- Duval, J.  
Inorganic Thermogravimetric Analysis.  
Elsevier.  
Amsterdam ( 1958 ).
- 14.- Firth, E.J.  
Elementary Chemical Thermodynamics.  
Oxford University Press.  
London ( 1968 ).

- 15.- Glasstone, S.  
Tratado de Química Física.  
Aguilar  
Madrid ( 1961 ).
- 16.- Hall, W.T.  
Química Analítica.  
Tomo I.  
U.T.E.H.A.  
México ( 1948 ).
- 17.- Hepler, L.G.  
Chemical Principles.  
Blaidell, Pub. Co.  
N.Y. ( 1964 ).
- 18.- Kolthoff, I.M. and Stenger, U.A.  
Volumetric Analysis  
2<sup>nd</sup> ed.  
Vol. 1.  
Interscience Publishers, Inc.  
N.Y. ( 1942 ).
- 19.- Kolthoff, I.M. and Stenger, U.A.  
Volumetric Analysis.  
2<sup>nd</sup> ed.  
Vol. 2 .  
Interscience Publishers, Inc.  
N.Y. ( 1947 ).
- 20.- Legar, A.J. y Cuévre, A.T.  
Ejercicios de Fisicoquímica de la Química Analítica.  
Facultad de Química.  
C.M.U. ( 1957 ).
- 21.- Lippincott, J.I.  
Elementary Analytical Chemistry.  
2<sup>nd</sup> ed.  
Interscience Publishers, Inc.  
N.Y. ( 1957 ).

- 22.- Lyalikov, Y.  
Physicochemical Analysis.  
Mir Pub.  
Moscu ( 1968 ).
- 23.- Mahan, B.H.  
Elementary Chemical Thermodynamics.  
W.A. Benjamin Inc.  
N.Y. ( 1964 ).
- 24.- Maron, S.E. and Prutton, C.F.  
Principles of Physical Chemistry.  
4<sup>th</sup> Ed.  
MacMillan Company.  
N.Y. ( 1965 ).
- 25.- Montgut, M. Química Analítica: Ciencia y Arte. Afinidad.  
XLIII, ( 6 ), 573 - 577 , ( 1964 ).
- 26.- Scharzenbach and Flaschka  
Complexometric Titrations.
- 27.- Sienko, M.J. and Plane, R.A.  
Chemistry.  
2<sup>nd</sup> Ed.  
Mc Graw- Hill Book Company, Inc.  
N.Y. ( 1961 ).
- 28.- Sisler, H.H., VanderWerf, C.A. and Davidson, A.W.  
College Chemistry.  
4<sup>th</sup> Ed.  
The McMillan, Co.  
N.Y. ( 1967 ).
- 29.- Strouts, R.C. et al. Ed.  
Chemical Analysis.  
Vol. 1.  
Oxford University Press.  
London ( 1961 ).



- 30.- Szabotviny, F.  
History of Analytical Chemistry.  
Pergamon Press.  
England ( 1966 ).
- 31.- Villareal, E.D.  
Fundamentos Electroquímicos de los Métodos Analíticos -  
Instrumentales  
Química, S.A.  
México, D.F. ( 1967 ).
- 32.- Vogel, A.I.  
Macro and Semimicro Qualitative Inorganic Analysis.  
4<sup>th</sup> Ed.  
Longmans.  
London ( 1954 ).
- 33.- Vogel, A.I.  
Química Analítica Cualitativa.  
5<sup>a</sup> Ed.  
Ed. Kapelusz.  
Buenos Aires ( 1969 ).
- 34.- Vogel, A.I.  
Química Analítica Cuantitativa.  
Tomo II.  
Buenos Aires