



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN**



**" EVOLUCION DE LAS CURVAS DE VALORACION
DE PLATA Y CLORUROS POR METODOS
POTENCIOMETRICOS, CONDUCTIMETRICOS Y
TURBIDIMETRICOS EN MEZCLAS AGUA -
DIOXANO "**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERA QUIMICA

P R E S E N T A :

ADRIANA DE JESUS AGUIRRE GUTIERREZ ✓

ASESOR: DR. JOSÉ LUZ GONZALEZ CHAVEZ

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEXICO

1996

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



Departamento de
Exámenes Profesionales

DR. JAIME KELLER TORRES
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLAN
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el trabajo

Evolución de las curvas de valoración de Plata y Cloruros
por métodos Potenciométricos, Conductimétricos y Turbidimétricos
en mezclas Agua-Dioxano.
que presenta la pasante: Adriana de Jesús Aguirre Gutiérrez
con número de cuenta: 8958391-7 para obtener el TITULO de:
Ingeniera Química.

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 22 de NOVIEMBRE de 1995

PRESIDENTE	<u>Q.N. Cecilia González Ibarra</u>	
VOCAL	<u>M. en C. Guadalupe Pérez Caballero</u>	
SECRETARIO	<u>Dr. José Luz González Chávez</u>	
1er. SUPLENTE	<u>Q.F.B. José de Jesús Pérez Saavedra</u>	
2do. SUPLENTE	<u>Dr. Alberto Rojas Hernández</u>	

**DESEO EXPRESAR MUY ESPECIALMENTE MI AGRADECIMIENTO A
"FUNDACION UNAM"
POR TODO EL APOYO RECIBIDO PARA LA REALIZACION DE ESTE
PROYECTO BAJO EL "PROGRAMA DE BECAS PARA TESIS DE
LICENCIATURA EN PROYECTOS DE INVESTIGACION".**

AGRADECIMIENTOS:

A la Universidad Nacional Autónoma de México por haberme dado la oportunidad de desarrollar mi mente y espíritu así como haber forjado mi carácter en el seno de su propio ser.

Al Dr. José Luz González Chávez gracias por su amistad y enseñanza, así también gracias por darme la asesoría y el apoyo necesarios para la realización de este trabajo.

A la Dra. Rosa Elva Rivera Santillán por todas las facilidades brindadas durante el desarrollo experimental de este proyecto.

A todos y cada uno de mis maestros por haberme transmitido su sabiduría, por todos los conocimientos que con esmero y desinterés me proporcionaron, los cuales son vitales para mi desarrollo profesional.

DEDICATORIAS:

A Dios por haberme dado la oportunidad de conocer la vida, porque él es mi fuerza y todas mis ganas de vivir, gracias por dejarme sentir tu cariño tan especial y grande por mí. Gracias por haberme guiado por el camino que considero la verdad de mi vida, gracias por haberme dado la oportunidad de conocer al único amor de mi vida, Homero.

A Homero, gracias por haberme enseñado todo lo que es amar realmente a alguien, gracias por todos los momentos tan maravillosos que he vivido y que sé me faltan por vivir a tu lado, por tu paciencia y apoyo para lograr lo que ahora es una realidad. Siempre estarás en mi mente y en mi corazón.

A mis padres, en especial a mi papá por el apoyo recibido a lo largo de toda mi vida, por haberse preocupado por mi superación.

A mis abuelitos, en especial a mi abuelita Carmen Belfoso porque siempre la he visto como a una segunda madre, gracias por el amor que me tienes y con el que me has cuidado cuando lo he necesitado.

A mi tía Queta, deseo que desde donde te encuentres festejes conmigo este logro que también te pertenece, gracias por todo tu cariño y tus enseñanzas.

A toda mi familia especialmente a mis hermanas Lois, Maty y Claudia deseándoles siempre lo mejor.

A toda la familia Castañeda en especial a la Mamá de Homero por todo su cariño y ayuda así como los sabios consejos que con gran acierto me ayudaron a realizar una de las metas más importantes de mi vida. Gracias Perla, Esmeralda, Alejandrina y Alberto por estar a mi lado en todo momento.

**human was the music,
natural was the static...**

John Updike

**The sciences do not try to explain, they hardly even
try to interpret, they mainly make models. By a
model is meant a mathematical construct which,
with the addition of certain verbal interpretations,
describes observed phenomena. The justification of
such a mathematical construct is solely and
precisely that it is expected to work.**

John von Neumann

**Scientist like to think that all you have to do is say,
these are the conditions, now what happens next?**

Richard P. Feynman

INDICE

RESUMEN	i
ABSTRACT	ii
1. INTRODUCCION	1
2. OBJETIVOS	4
3. GENERALIDADES	5
3.1 PRECIPITACION	5
3.1.1 Solubilidad de los precipitados.....	5
3.1.2 Formación y propiedades de los precipitados.....	13
3.1.3 Impurificación de precipitados.....	22
3.2 TECNICAS DE TITULACION	23
3.2.1 Turbidimetría.....	23
3.2.2 Conductimetría.....	27
3.2.3 Potenciometría.....	31
3.3 DISOLVENTES NO ACUOSOS	35
3.3.1 Diferentes tipos de disolventes.....	35
3.3.2 Solvatación de las sustancias disueltas en el seno de un disolvente molecular.....	38
3.3.3 Asociaciones iónicas "pares de iones", en los disolventes moleculares de baja constante dieléctrica.....	40
4. TECNICA EXPERIMENTAL	43
4.1 TURBIDIMETRIA	45
4.2 CONDUCTIMETRIA	47
4.3 POTENCIOMETRIA	48

5. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	51
5.1 TURBIDIMETRIA.....	51
5.2 CONDUCTIMETRIA.....	65
5.3 POTENCIOMETRIA.....	72
CONCLUSIONES.....	104
ANEXO.....	108
BIBLIOGRAFIA.....	112

RESUMEN

El análisis gravimétrico abarca una variedad de técnicas en las que el peso de un producto de una reacción química se utiliza para determinar la cantidad original de analito.

Para decidir si una determinada reacción de precipitación puede constituir la base adecuada de un método analítico, deben considerarse varios factores; la solubilidad, las propiedades físicas, la pureza química y la estabilidad.

Numerosas reacciones de precipitación pueden utilizarse para efectuar titulaciones precisas y fácilmente realizables, en las que se mide el volumen de reactivo precipitante requerido para que la reacción sea completa; esto permite saber cuanto analito se halla presente.

En este trabajo se estudian las reacciones de valoración de Plata (I) con Cloruros en solución y viceversa para diferentes concentraciones de dichos analitos, formando el precipitado de Cloruro de Plata con su respectivo K_{ps} . La evolución de las reacciones de valoración son seguidas mediante turbidimetría, conductimetría y potencimetría; dichas valoraciones se realizan en medio acuoso y se presenta la variante de realizar las valoraciones en medio no acuoso, en el cual el estado de referencia ya no es el mismo, cambiando así su K_{ps} y una serie de factores fisicoquímicos; el medio no acuoso está compuesto de mezclas Agua-Dioxano en diferentes proporciones. Se sugiere con esto, que la potencimetría es la mejor técnica para seguir dichas valoraciones y además se encontró cuál es el medio más adecuado para realizar dicha determinación aunque sea insignificante o no exista precipitado alguno.

ABSTRACT

Gravimetric analysis encompasses a variety of techniques in which the mass of a product from a chemical reaction is used to determine the quantity of the original analyte.

To decide if a precipitation reaction can constitute an adequate base of an analytical method many factors should be considered; the solubility, the physical properties, the chemical purity and the stability.

Many precipitation reactions can be adapted for accurate, easily performed titration in which we measure the volume of precipitant needed for complete reaction, this tell us how much analyte was present.

In this work we study the titration reactions of Silver (I) by Chloride in solution and conversely for different concentrations of the respective analytes forming the silver chloride precipitate with its respective K_{sp} . The evolution of the titrations reactions is followed through turbidimetry, conductimetry and potenciometry; these titration were made on an aqueous medium, a varying was stated, to perform the titrations on an non-aqueous medium in which the reference state is not the same, so the value of K_{sp} changes, at the same time some other thermodynamic factors change too; the non-aqueous medium was formed by Water-Dioxane mixtures of different quantities. With this study is suggested that the potentiometric technique is the most adequate to follow these kind of titrations, besides it was found which is the most appropriate medium to fulfil the determination although the existance of a precipitate is either insignificant or null.

CAPITULO 1

INTRODUCCION

Una solución saturada es la que contiene la cantidad máxima de soluto soluble en el disolvente en condiciones de equilibrio. Para la mayor parte de los solutos, la solubilidad aumenta con la temperatura, aunque no existe una proporcionalidad directa. Las sustancias que disminuyen su solubilidad al aumentar la temperatura son menos comunes. Esto quiere decir que, al indicar el valor de la solubilidad de un sistema soluto-disolvente, debe especificarse la temperatura.

Es importante recordar que la solubilidad se refiere a condiciones de equilibrio. Al enfriar una solución saturada cuyo soluto sea menos soluble al disminuir la temperatura, puede no presentarse precipitación durante un largo tiempo. Este sistema no estará en equilibrio y se dice que está sobresaturado; esto es, contiene una cantidad mayor de soluto que la que señala el equilibrio de solubilidad. Si se pone suficiente cantidad de soluto en contacto con el disolvente, se obtendrá una solución saturada. Con esto se establece un equilibrio dinámico, y la cantidad de soluto que se está disolviendo en un cierto lapso de tiempo es igual a la cantidad que sale de la solución en el mismo lapso.

Si el soluto es un electrolito fuerte, esto es, una sustancia que en solución acuosa está completa, o casi completamente disociada en iones, se establece un equilibrio entre los iones de la solución saturada y el soluto no disuelto en contacto con la solución. La cantidad de soluto no disuelto en contacto con la solución saturada, no tiene efecto alguno sobre la concentración de la solución.

La precipitación es ampliamente utilizada en el análisis cuantitativo ya que sirve para separar una sustancia de otras, y sirve también como base para la titulación por precipitación.

Cuando una solución contiene mayor cantidad de un determinado soluto que la permitida por su solubilidad bajo las condiciones prevalecientes, se formará un precipitado. Por consiguiente, el primer paso para lograr una precipitación consiste en obtener una sobresaturación. El segundo paso es la aparición de núcleos cristalinos; esto es, un proceso de nucleación. Los núcleos cristalinos son sumamente pequeños y pueden consistir de sólo unas cuantas celdillas unitarias de la red cristalina. La velocidad de formación de estos núcleos crece al aumentar el grado de sobresaturación.

En el tercero, y último paso, estos núcleos actúan como centros de depósito de mayor cantidad de la sustancia y se forman agregados cristalinos de mayor tamaño. Además del crecimiento de los agregados individuales, dos o más de ellos pueden unirse entre sí produciendo una partícula de mayor tamaño. Estos procesos constituyen lo que se conoce como crecimiento cristalino.

Una de las aplicaciones más utilizadas del análisis gravimétrico, es la titulación por precipitación. En las titulaciones por precipitación, la especie que se está determinando forma un compuesto poco soluble con el titulante. Aunque podría parecer que existen muchas reacciones de precipitación que podrían servir de base para una titulación, los requerimientos de estos sistemas limitan mucho su número. La reacción debe ser suficientemente rápida y completa, se debe formar un producto de composición reproducible y de baja solubilidad, y debe contarse con un método para detectar el punto final.

Existen diversas dificultades para cumplir con todos estos requisitos. Las precipitaciones son generalmente lentas o no se inician de inmediato. Muchos precipitados tienen tendencia a adsorber y, por lo tanto, a coprecipitar las especies tituladas o titulantes. Debido a estas dificultades, las titulaciones por precipitación tienen una aplicación bastante limitada, una manera de eliminar dichas dificultades es el de realizar la titulación en un medio no-acuoso.

En solución acuosa un precipitado puede existir en forma apreciable, pero quizá al cambiar de disolvente y por lo tanto de medio; es decir, de un medio acuoso a uno no acuoso, el precipitado podría ya no ser apreciable (eliminándose los efectos de adsorción del precipitado sobre el reactivo titulante, así como la lenta formación del precipitado) y entonces la titulación adquiere una mayor precisión en la determinación cuantitativa. Con esto se sugiere utilizar medios no acuosos para realizar las titulaciones por precipitación y poder realizar así un mejor análisis cuantitativo, que de otra forma en el medio acuoso sería menos preciso.

La utilización de disolventes variados ofrece numerosas posibilidades, puesto que las propiedades químicas pueden verse modificadas cuando se cambia de disolvente. Cuando se pasa de un disolvente a otro, no solamente pueden cambiar las constantes de los equilibrios ácido-base, de oxidoreducción, de complejos, la solubilidad, sino que también pueden dejar de existir en el nuevo disolvente las especies químicas que existían en el agua; en su lugar pueden aparecer otras especies.

El número de disolventes puros utilizados es ya grande si se consideran los cuerpos que son líquidos a la temperatura ordinaria, pero se puede operar a temperatura más elevada, por ejemplo, en sales fundidas, o más baja, por ejemplo en amoníaco líquido. Además se puede multiplicar hasta el infinito el número de disolventes utilizando mezclas, haciendo así variar de forma continua las propiedades.

A la vista de esta infinidad de posibilidades, no parece adecuado describir las propiedades en cada disolvente. Es posible, conociendo las propiedades del agua, deducir de ellas, al menos cualitativamente, las propiedades en otro disolvente, cuyas propiedades generales sean conocidas.

CAPITULO 2

OBJETIVOS

1. Conocer la evolución de la cuantitatividad de las reacciones de valoración de Plata y Cloruros en mezclas Agua-Dioxano, al ir aumentando la proporción de Dioxano presente en la mezcla utilizando las siguientes técnicas analíticas:
 - Turbidimetría.
 - Conductimetría.
 - Potenciometría.
2. Seleccionar la técnica así como las proporciones Agua-Dioxano más adecuados para llevar a cabo las reacciones de valoración.
3. Determinar experimentalmente el valor del K_{sp} del AgCl en los medios Agua-Dioxano mediante las valoraciones potenciométricas.
4. Determinar la influencia que ejercen los pares de iones formados en los medios Agua-Dioxano sobre la cuantitatividad de las valoraciones.
5. Familiarizarse con la Química de los disolventes no-acuosos, la cual no es abordada en licenciatura.

CAPITULO 3

GENERALIDADES

3.1 PRECIPITACION.

3.1.1 SOLUBILIDAD DE LOS PRECIPITADOS.

En términos generales, la solubilidad depende por una parte de los efectos inespecíficos de los electrolitos y por otra parte de los efectos específicos. Los efectos inespecíficos pueden ser considerados en función de los coeficientes de actividad. Estos efectos de los coeficientes de actividad a menudo son despreciables (1), en comparación con las incertidumbres asociadas con reacciones secundarias no consideradas o ignoradas, y también con las incertidumbres asociadas con el estado cristalino, el estado de hidratación, el grado de envejecimiento del precipitado, y la solubilidad intrínseca, factores todos que contribuyen a la solubilidad del precipitado. Cada uno de ellos podrá ser interpretado sólo hasta el grado en que pueda ser identificado y medido. No obstante, la magnitud de los efectos insospechados permite admitir que los coeficientes de actividad son iguales a la unidad, a menos que se indique específicamente de otro modo para sales relativamente solubles o para soluciones que contengan cantidades moderadas de electrolitos.

Solubilidad, solubilidad intrínseca y producto de solubilidad.

En general, para una sustancia MA formada por la relación de un catión M^+ con un anión A^- , la expresión del equilibrio de disociación se puede escribir en la forma:



Se puede obtener una constante de disociación modificada y simplificada si se impone la restricción de que la solución es saturada (sólido MA presente):



donde MA (soln) indica tanto la molécula no cargada MA, como el par iónico $M^+ A^-$. En una solución saturada, $[MA]\gamma_0$ es constante para un soluto dado en un disolvente a una temperatura dada, donde $[MA]$ incluye tanto a MA como a $M^+ A^-$. La ecuación (1) se puede transformar en:

$$[M^+][A^-]\gamma_{\pm}^2 = K_d[MA]\gamma_0 \dots\dots\dots(3)$$

la cual es aplicable a soluciones insaturadas así como a saturadas. Para una solución saturada el valor de $[MA]$ se define [2] como la *solubilidad molecular* o *solubilidad intrínseca* S^0 . La ecuación (3) es la base para la definición del *producto de solubilidad* K_{ps} .

$$K_{ps} = [M^+][A^-]\gamma_{\pm}^2 = K_d S^0 \dots \dots (4)$$

donde se considera que γ_0 vale la unidad. Si no intervienen otros equilibrios, la *solubilidad* S de este electrolito 1:1 es la suma de $[M^+]$ o $[A^-]$ y S^0 . La relación entre el producto de solubilidad y la solubilidad no es por lo tanto necesariamente una relación directa [2-4].

Solamente se han determinado las solubilidades intrínsecas y las constantes de disociación de una pequeña parte de las sustancias escasamente solubles de interés en análisis. Una hipótesis que se hace frecuentemente es que la disociación es completa y que S^0 contribuye de forma despreciable a la solubilidad total. Esta hipótesis muchas veces no es válida en las soluciones acuosas y es raramente aplicable con los precipitados orgánicos o con los disolventes de baja constante dieléctrica. La relación entre disociación, constante de disociación y concentración para un soluto 1:1 se muestra en la figura (1). Solamente cuando las condiciones son tales que MA tiende a la disociación completa en la solución es válido despreciar S^0 . Estas condiciones son variables. Hay que tener en cuenta que sólo se puede esperar una disociación completa cuando la concentración es baja y la constante de disociación elevada.

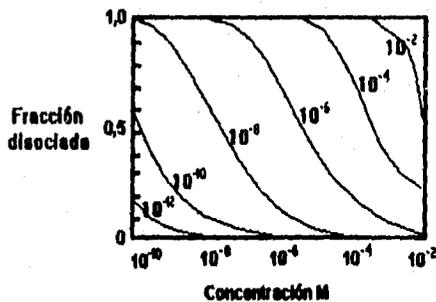
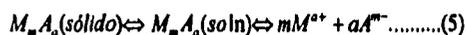


Figura (1). Relación entre la fracción disociada y la concentración de solutos 1:1 con constantes de disociación comprendidas entre 10^{-12} y 10^{-2} .

Solubilidad de un precipitado en una solución pura o con un ion común.

Si consideramos que los coeficientes de actividad valen la unidad, que la sustancia se encuentra virtualmente disociada por completo ($S^0 = \text{ceró}$), y que los iones no sufren reacciones secundarias, se tiene $[M^+] = [A^-] = S$, la solubilidad molar, y en este caso

$S = \sqrt{K_{ps}}$. Para un precipitado $M_m A_n$:



$$K_{ps} = [M^{n+}]^m [A^{m-}]^n = (mS)^m (nS)^n \dots \dots \dots (6)$$

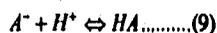
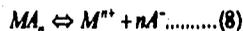
De la ecuación (6) se calcula el valor de la solubilidad molar. En presencia de un ion común al precipitado, a menudo se puede despreciar la contribución de la solubilidad a la concentración total del ion común. Si tenemos un exceso de M^{n+} a la concentración C_M , la solubilidad S se puede calcular a partir de:

$$K_{ps} = (C_M + mS)^m (nS)^n \approx (C_M)^m (nS)^n \dots \dots \dots (7)$$

En los cálculos exactos, utilizando los coeficientes de actividad, la solubilidad viene determinada por la fuerza iónica total debida a todos los solutos, incluyendo la contribución de la sustancia escasamente soluble.

Efecto de la concentración de ion hidrógeno.

Frecuentemente los iones en equilibrio con el precipitado participan en equilibrios adicionales. Por ejemplo, si el anión del precipitado es el de un ácido débil, la solubilidad variará con la acidez. Consideremos en primer lugar la sal de un ácido débil monobásico HA:



Si C_A es la concentración total de A, o $C_A = [A^-] + [AH]$, y si α_1 es la fracción de A total en forma ionizada, entonces:

$$K_{ps} = [M^{n+}]^m [A^-]^n = [M^{n+}]^m \alpha_1^n C_A^n \dots \dots \dots (10)$$

donde,

$$\alpha_1 = \frac{[A^-]}{[A^-] + [HA]} = \frac{K_a}{[H^+] + K_a} \dots \dots \dots (11)$$

Si $[H^+]$ es conocida, se puede calcular α_1 , cuyo valor sustituido en (10) da un producto de solubilidad condicional K'_{ps} :

$$K'_{ps} = [M^{n+}]C_A^n = \frac{K_{ps}}{\alpha_1^n} \dots \dots \dots (12)$$

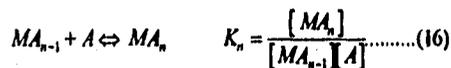
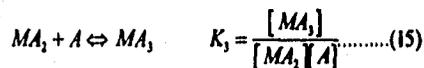
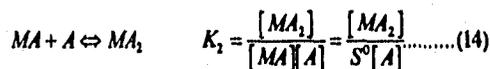
que varía con el pH y que se utiliza fácilmente para calcular la solubilidad. Consideremos ahora la sal de un ácido dibásico. El procedimiento es el mismo, excepto que la concentración del anión divalente $[A^{2-}]$ viene dada por $\alpha_2 C_A$, donde α_2 es la fracción del anión total en la forma A^{2-} :

$$\alpha_2 = \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2} \dots \dots \dots (13)$$

Efecto de la formación de complejos con el anión precipitante.

Si un anión metálico forma una sal poco soluble con un anión, frecuentemente forma complejos con un exceso del anión. La solubilidad pasa por un mínimo cuando el efecto depresor del ion común es compensado por la solubilidad creciente debida a la formación de complejos.

Consideremos primeramente una sal 1:1, MA, la cual se disuelve en exceso de reactivo por formación de una serie de complejos. Tanto M como A pueden ser univalentes, divalentes, etc., por ello omitimos las cargas. La reacción de precipitación se puede escribir como la inversa de la ecuación (2). La solubilidad intrínseca S^0 de MA es una constante a una temperatura dada. Los complejos sucesivos se forman de acuerdo con las reacciones:



donde las constantes K_2, K_3, \dots, K_n son nuevamente las constantes sucesivas de formación.

La primera constante de formación K_1 , viene definida por la inversa de la ecuación (3),

$$K_1 = \frac{[MA]}{[M][A]} = \frac{S^0}{[M][A]} = \frac{S^0}{K_p} \dots \dots \dots (17)$$

La solubilidad del precipitado viene dada por la concentración total de todas las formas de M, o sea:

$$S = [M] + [MA] + [MA_2] + [MA_3] + \dots + [MA_n] \dots \dots \dots (18)$$

Sustituyendo de (4), (14), (15) y (16), obtenemos:

$$S = \frac{K_p}{[A]} + S^0 + S^0 K_1 K_2 [A]^2 + \dots + S^0 (K_1 K_2 \dots K_n) [A]^{n-1} \dots \dots \dots (19)$$

y de (17):

$$S = \frac{K_p}{[A]} + K_1 K_2 K_p [A] + K_1 K_2 K_3 K_p [A]^2 + \dots + K_p (K_1 K_2 K_3 \dots K_n) [A]^{n-1} \dots \dots \dots (20)$$

En función de las constantes globales de formación dadas en la ecuación $\beta_i = K_1 K_2 \dots K_i$, resulta:

$$S = K_p (1/[A] + \beta_1 + \beta_2 [A] + \beta_3 [A]^2 + \dots + \beta_n [A]^{n-1}) \dots \dots \dots (21)$$

o,

$$S = \frac{K_p}{[A]} + K_p \sum_{i=1}^n \beta_i [A]^{i-1} \dots \dots \dots (22)$$

La solubilidad dada por el polinomio (21) o (22) pasa por un mínimo para algún valor de $[A]$, y por encima de esta concentración aumenta con el aumento de la concentración de A.

Si no se forman complejos superiores al MA_2 , las expresiones (21) o (22) se convierten en la siguiente:

$$S = K_p (1/[A] + K_1 + K_1 K_2 [A]) = \frac{K_p}{[A]} + S^0 + \beta_2 K_p [A] \dots \dots \dots (23)$$

que indica que la solubilidad aumenta linealmente con $[A]$ para valores suficientemente elevados de $[A]$. La solubilidad mínima se determina haciendo $dS/d[A]$ igual a cero. Para las condiciones descritas en la ecuación (23) esto corresponde a:

$$\frac{K_{ps}}{[A]_{\min}^2} = \beta_1 K_p$$

o,

$$[A]_{\min} = \frac{1}{\sqrt{\beta_1}}$$

y,

$$S_{\min} = S^0 + 2K_p \sqrt{\beta_1} \dots \dots \dots (24)$$

Si se forman complejos sucesivos, se deben incluir en la ecuación (33) el número correspondiente de términos. Por ejemplo, Forbes y Cole [5] expresaron la solubilidad del cloruro de plata por:

$$S = \frac{2 \times 10^{-10}}{[Cl^-]} + b + 3.4 \times 10^{-3} [Cl^-]$$

donde la constante 2×10^{-10} es el producto de solubilidad. Adscribieron la constante b al cloruro de plata no disociado más el sólido coloidalmente disperso. Dada la reproducibilidad del valor de b , b parece representar a la solubilidad intrínseca S^0 . De $S^0 = K_p / K_{ps}$, se calcula la primera constante de formación $K_1 = 3 \times 10^3$, y de $\beta_1 K_{ps} = 3.4 \times 10^{-3}$ se calcula la segunda constante de formación $\beta_1 = 1.7 \times 10^5$.

Pero a concentraciones de cloruro superiores a 2.5M, Forbes [5] expresó la solubilidad del cloruro de plata por $S = 10^{-4} [Cl^-]^2 + 4.5 \times 10^{-3} [Cl^-]^3$ a partir de la cual se deduce $\beta_1 = 10^{-4} / K_{ps} = 5 \times 10^5$, y $\beta_2 = 4.5 \times 10^{-3} / K_{ps} = 2 \times 10^5$.

La figura (2) representa datos de la solubilidad del cloruro de plata [7-9], expresados gráficamente para mostrar la solubilidad mínima, el efecto del ion común y la solubilidad intrínseca S^0 y la formación del clorocomplejo. Como indica la figura (2b), para concentraciones bajas de exceso de cloruro, se obtiene una relación prácticamente lineal entre la solubilidad y el inverso del producto de la concentración de ion cloruro por el cuadrado del coeficiente de actividad. La ordenada al origen corresponde a S^0 (en este caso se obtiene un valor de solubilidad intrínseca un poco menor que el obtenido por Forbes y Cole [5]). Como la formación de complejos es inapreciable a bajas concentraciones de ion cloruro, solamente los dos primeros términos de la ecuación (32) son significativos.

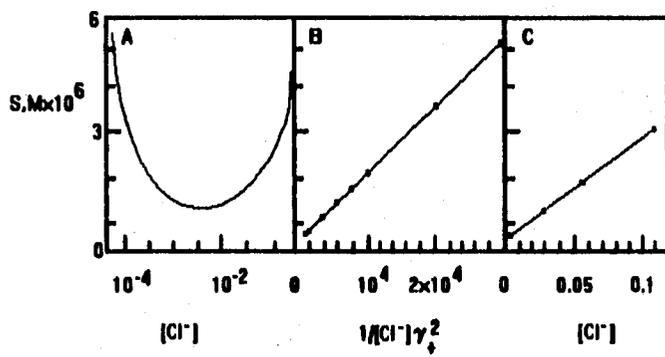


Figura (2). Solubilidad del AgCl en función del exceso de cloruro: A, en escala logarítmica; B, a bajas concentraciones; C, a concentraciones moderadas.

A mayores concentraciones se debería observar una relación prácticamente lineal entre la solubilidad y la concentración de ion cloruro si solamente se formara el único clorocomplejo $AgCl_2^-$ [ecuación (35)]. La pequeña curvatura de la figura (2c) sugiere la presencia de complejos superiores.

Solubilidad y tamaño de partícula.

Ya en 1878 Gibbs [9] concluyó que el desarrollo o crecimiento de un cristal no es una transformación continua, tal como se considera que es la transición gas-líquido. Thomson [10] dedujo la llamada ecuación de Gibbs-Thomson, que relaciona la presión de vapor de las gotitas de un líquido con el tamaño de las mismas. Ostwald [11] extendió el concepto al problema de la solubilidad, pero con cierto error numérico que más tarde fue corregido por Freundlich [12]. De forma similar a la ecuación de Gibbs-Thomson, la ecuación de Ostwald-Freundlich viene expresada por:

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{S_2}{S_1} = \frac{2\sigma}{\rho} (1/r_2 - 1/r_1) \dots \dots \dots (25)$$

en la cual S_2 y S_1 son las solubilidades de las partículas esféricas de radio r_2 y r_1 , M es el peso molecular, σ es la tensión superficial de la interfase sólido-líquido y ρ es la densidad del sólido.

De acuerdo con la ecuación (25) una sustancia de gran tensión superficial σ mostrará una gran dependencia de la solubilidad con el tamaño de partícula. El incremento de

solubilidad será apreciable sólo para partículas de radio pequeño (del orden de $1\mu\text{m}$ o menor). Por lo tanto, la tensión superficial (o energía libre de superficie) se puede emplear como medida de la tendencia de un sólido finamente dividido a disminuir su superficie total creciendo en partículas de mayores tamaños. Esta tendencia se refleja en la mayor solubilidad de las partículas de pequeño tamaño. Si r_1 es grande, $1/r_1$ es despreciable y se puede reemplazar S_1 por S , la solubilidad de los cristales grandes. Entonces, la ecuación (25) se transforma en:

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{S_r}{S} = \frac{2\sigma}{r} \dots \dots \dots (26)$$

donde S_r es la solubilidad de las partículas de radio r . Esta ecuación, sin embargo, es válida sólo para sólidos no iónicos compuestos de partículas esféricas cuya tensión superficial no varía con r . El efecto de la ionización fue considerado por Jones [13] y también por Dundon y Mack [14-15], quienes introdujeron el factor de Van't Hoff $1-\alpha+v\alpha$ en el primer término de la ecuación (26). El grado de ionización es α , y v es el número de iones resultantes de la disociación de una "molécula" de soluto, May y Kolthoff realizaron la deducción [16] para el caso de que el soluto fuera un electrolito fuerte. Su resultado es idéntico a la ecuación (40), excepto en que la solubilidad S viene sustituida por el producto de solubilidad:

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{(K_{ps})_r}{K_{ps}} = \frac{2\sigma}{r} \dots \dots \dots (27)$$

Los precipitados de elevada energía superficial (tal como el sulfato de bario) presentan cualitativamente una tendencia al aumento de su solubilidad con la disminución del tamaño de sus partículas que es mayor que la de los precipitados de baja tensión superficial (como el cloruro de plata). Una evidencia de este comportamiento la proporciona, por ejemplo, el hecho de que el sulfato de bario presente una tendencia mucho mayor a dar soluciones ligeramente sobresaturadas estables. No parece válido, sin embargo, aplicar la ecuación de Ostwald-Freundlich de forma cuantitativa para comparar las propiedades de precipitados diferentes.

Efecto del ion diverso (fuerza iónica).

La ecuación (4) indica que el producto de solubilidad incluye un término con el coeficiente de actividad, término que hasta ahora hemos considerado que era igual a la unidad. Al inicio del desarrollo teórico se indicó que los errores ocasionados al omitir los coeficientes de actividad eran pequeños en comparación con las incertidumbres

debidas a reacciones secundarias. El coeficiente de actividad de la ecuación (4) depende del tipo y de la concentración de todos los electrolitos presentes de la solución, no meramente de aquellos involucrados directamente en el precipitado. La corrección que se tiene que introducir en los cálculos de solubilidad para tener en cuenta los efectos del coeficiente de actividad se conoce como *efecto del ion diverso*.

Para las soluciones de electrolitos 1:1, el coeficiente de actividad usualmente se puede considerar igual a la unidad si las concentraciones son mucho menores que 0.1M. Los efectos del ion común y del ion diverso se pueden manifestar al mismo tiempo, por ejemplo, cuando en la precipitación se adiciona un gran exceso del ion común. El efecto del ion diverso es una de las razones por la que se debe evitar la adición arbitraria de un gran exceso de precipitante.

3.1.2 FORMACION Y PROPIEDADES DE LOS PRECIPITADOS.

Para decidir si una determinada reacción de precipitación puede constituir la base adecuada de un método analítico deben considerarse varios factores; la solubilidad es ciertamente uno de ellos, otro se refiere a las propiedades físicas y otro, además, a la pureza química y a la estabilidad. Las propiedades físicas de un precipitado están influenciadas por el modo de formación del mismo, así como por la naturaleza del propio compuesto implicado. En un sentido amplio, los precipitados y sus propiedades dependen de los procesos de nucleación, de crecimiento cristalino y de envejecimiento.

Nucleación.

La nucleación es el proceso que tiene lugar en una solución sobresaturada y que da como resultado la formación de partículas muy pequeñas que son capaces de crecer dando otras mayores. Controlando el proceso de nucleación, el analista puede controlar en gran parte las propiedades físicas y en cierta extensión también la composición química de sus materiales. La cuestión de saber de qué modo tiene lugar la nucleación es extraordinariamente difícil de estudiar experimentalmente (17-23), como resultado abunda la especulación, la controversia, y las hipótesis interpretativas, caso típico de todas aquellas situaciones en las que los datos experimentales dignos de confianza son escasos.

Una dificultad en el estudio de la nucleación es que se trata de un fenómeno transitorio en un sistema generalmente dinámico. Esencialmente, no ocurren cambios observables previos a la nucleación, pero tan pronto como ella tiene lugar se termina en un breve tiempo, y pasan a predominar los procesos de crecimiento y de envejecimiento. La literatura sobre este tema es extensa, a menudo con observaciones contradictorias. En

lo restante de esta sección se resumen algunas de las observaciones experimentales más significativas, seguidas de otra sección en la que se considera el mecanismo. La discusión de Walton [23] da muchos detalles adicionales sobre el tema de la formación y las propiedades de los precipitados.

Cuando se considera la nucleación y el crecimiento cristalino, es conveniente usar el término *razón de sobresaturación*, definido como $(Q-S)/S$, donde Q es la concentración del soluto y S es la solubilidad en el equilibrio.

Quizás el fenómeno más sorprendente, aunque bastante general, es el período de inducción que transcurre después de mezclar los reactivos y antes de que aparezca un precipitado visible. Nielsen [24] comparó los períodos de inducción observados por varios investigadores para distintos precipitados. Observó que el período de inducción del cloruro de plata es inversamente proporcional a la quinta potencia de la concentración inicial después de la mezcla.

Una observación importante, que se inició con Von Weimarn [17], se refiere a la variedad del tamaño y del número de las partículas del precipitado en función de la concentración de los reactivos precipitantes. Von Weimarn postuló que en la curva del tamaño de partícula en función de la concentración de los reaccionantes aparece un máximo y también que el tamaño medio de partícula aumenta con el tiempo.

Es interesante resaltar que Von Weimarn a inicios de este siglo opinó ya que los precipitados supuestamente amorfos son en realidad cristalinos, pero compuestos por partículas extremadamente pequeñas e imperfectas. Esta opinión ha sido confirmada por las investigaciones mediante rayos X, las cuales demuestran de un modo general que los precipitados iónicos recientemente formados presentan los mismos diagramas de difracción de polvo que los productos envejecidos, pero con líneas más difusas.

El tamaño y la forma de las partículas de los precipitados evidentemente varían mucho de acuerdo con la naturaleza del precipitado y con el modo de precipitación. La perfección de los cristales de un mismo tamaño varía también con las condiciones. El tamaño de partícula reflejado por una sola dimensión lineal puede ser engañoso. El efecto de la temperatura es complejo. La solubilidad generalmente aumenta, de forma que la razón de sobresaturación decrece al aumentar la temperatura. Por otro lado, el tamaño del aglomerado crítico para la nucleación decrece al aumentar la temperatura. Por tanto, existe una temperatura óptima para la formación del precipitado.

Mecanismo de la nucleación.

En esta sección se presenta una visión abreviada y probablemente demasiado simplificada del proceso de la nucleación en las condiciones que normalmente se dan

en química analítica. En general, la distribución de los tamaños de las partículas de un precipitado viene determinada por las velocidades relativas de dos procesos: la formación de núcleos y el crecimiento de éstos.

Debe hacerse una distinción entre la nucleación homogénea (o espontánea) y la heterogénea (o inducida). En la *nucleación homogénea*, en la solución sobresaturada se forman los agregados de iones o moléculas iguales a los de los núcleos. En la *nucleación heterogénea*, la formación de los agregados críticos es ayudada por una segunda fase (por ejemplo, por partículas de polvo). En las reacciones de precipitación analítica la nucleación homogénea, si se da alguna vez, es raramente el mecanismo predominante y solamente tiene lugar cuando la razón de sobresaturación es grande. Por desgracia, la mayoría de las hipótesis relativas al mecanismo de la nucleación se refieren al proceso homogéneo; las relativas al tipo heterogéneo no se han desarrollado con facilidad.

De acuerdo con Ostwald [18], una solución sobresaturada puede ser metaestable, esto es, puede permanecer homogénea indefinidamente a no ser que se inocule adecuadamente con núcleos para la formación de cristales. Por encima de un cierto grado de sobresaturación (el límite metaestable), considero la solución como lábil, o sujeta a nucleación espontánea y cristalización. En la mayoría de las reacciones de precipitación analítica, el número de núcleos formados en un proceso primario depende del número de puntos activos de nucleación proporcionados por los reactivos, el disolvente, y el recipiente de la reacción, de la efectividad de estos puntos y del grado de sobresaturación.

La nucleación heterogénea de un precipitado iónico puede ser considerada como una secuencia [24] que consiste en la difusión de iones o de pares iónicos hacia una superficie y su adsorción y difusión superficial formando un agregado bi-dimensional. El núcleo crítico así formado probablemente consta relativamente de pocos iones [25]. Si las dimensiones reticulares del sitio activo de nucleación y del compuesto en solución sobresaturada son muy similares, entonces la barrera de energía de nucleación decrece y ésta es favorecida.

La figura (3) es una representación esquemática del número de núcleos formados durante una precipitación cuando la efectividad de los sitios activos de nucleación es variable y cuando es uniforme. En esta figura la nucleación homogénea viene indicada por la subida brusca de la curva a altas concentraciones. Si a cierta temperatura, las

soluciones de los reactivos se adicionan de modo que la concentración del soluto aumente gradualmente, no puede formarse precipitado hasta que la concentración se hace igual o mayor que el valor de S^* . A esta concentración o por encima de ella, por ejemplo a E , se dice que la solución es lábil, y en ella puede tener lugar la nucleación después de un cierto período de inducción. El número de núcleos formados depende del grado de sobresaturación y de la efectividad de los núcleos. Si los núcleos son uniformes, su número será igual al de los puntos activos de nucleación (figura 3b). Tan pronto como la nucleación tiene lugar, el exceso de sustancia en solución es eliminada y la concentración desciende a S , el valor de la solubilidad en el equilibrio. Como el sólido tiene la misma composición que el soluto, las nuevas adiciones de reactivo no hacen aumentar la concentración más allá de S durante un período sustancial de tiempo. No se forman nuevos núcleos porque la concentración local instantánea no alcanza altos valores de sobresaturación.

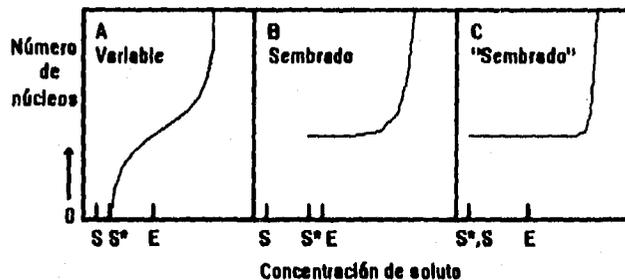


Figura (3). Relación esquemática entre el número de núcleos formados y la concentración de soluto en el momento de la nucleación. Aquí S es la solubilidad de equilibrio y S^* es la sobresaturación crítica o límite de formación del precipitado. A, eficacia variable de los sitios activos de nucleación; B y C, eficacia uniforme de los sitios activos de nucleación. En C los sitios activos y el soluto tienen la misma composición. La escala de ordenadas es arbitraria.

Un precipitado formado en condiciones en las que no se forman núcleos adicionales estará constituido por partículas de tamaño relativamente grueso y uniforme. Si la concentración inicial es igual o mayor que E en la figura (3a), el número de partículas será independiente de la concentración dentro de un cierto margen de concentraciones. Si la concentración se hace suficientemente alta, la nucleación tiene lugar tanto homogénea como heterogéneamente y se forma un gran número de partículas.

La figura (4) representa esquemáticamente el tamaño de las partículas en función de la concentración inicial de soluto antes de la nucleación, suponiendo que el número de partículas es igual al número de puntos activos de nucleación presentes. En general, puede esperarse que el tamaño de las partículas aumente con la concentración hasta que tiene lugar la nucleación homogénea, después de lo cual el tamaño de las partículas decrecerá bruscamente con la concentración. En la figura (4), la diferencia entre las concentraciones S y S^* puede ser grande o pequeña. Para que se inicie la nucleación homogénea además de la heterogénea, la razón de sobresaturación debe ser alta.

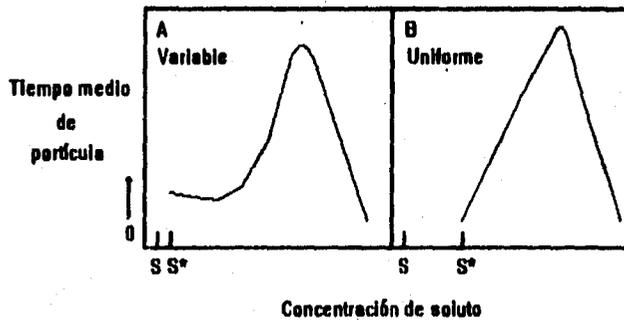


Figura (4). Tamaño de partícula en función de la concentración: eficacia variable (A) y uniforme (B) de los puntos activos de nucleación.

Crecimiento cristalino.

El crecimiento de los núcleos dando partículas mayores se realiza principalmente por difusión de la sustancia hacia la superficie, seguida de su deposición. Si la difusión en la solución fuera la etapa limitante de la velocidad, las velocidades de crecimiento (excepto en condiciones de razones de sobresaturación altas) serían mayores que las generalmente observadas. Marc [26], en una extensa serie de investigaciones, encontró que la mayoría de los procesos de crecimiento son de segundo orden, y no de primer orden como exigiría un mecanismo de difusión de un solo ion. Observó que por encima de una cierta velocidad de agitación, la velocidad de cristalización se vuelve independiente de aquella, y que el crecimiento cristalino es a menudo retardado o inhibido por colorantes adsorbidos que no tienen influencia apreciable sobre la velocidad de disolución. Tales observaciones apuntan hacia algún factor distinto de la

difusión que contribuye a la velocidad, especialmente para las partículas pequeñas, que tienen el flujo de difusión máximo. Para muchos iones metálicos, la velocidad de liberación del disolvente es pequeña comparada con la velocidad de difusión [27] y la etapa determinante de la velocidad puede ser la pérdida de disolvente por los iones solvatados. Hacia el final del crecimiento, la difusión, que indudablemente siempre juega un papel importante, puede convertirse en la limitante de la velocidad [28].

Si en la solución se encuentran presentes sustancias extrañas, puede alterarse el período de inducción, la velocidad de crecimiento cristalino e incluso la forma del cristal. En términos generales, se postulan cuatro tipos principales de crecimiento cristalino, que son: la dislocación en hélice, la nucleación bi-dimensional, la formación de dendritas y la precipitación amorfa. En casos especiales es importante la postprecipitación.

- **Dislocación helicoidal.** A bajos valores de la sobresaturación, las velocidades de crecimiento cristalino se pueden explicar en función de las dislocaciones helicoidales [29-30]. Este es probablemente el tipo más importante de crecimiento de los precipitados analíticos formados en condiciones que producen partículas grandes y bien formadas. El inicio de una dislocación en la superficie de un cristal puede ser el resultado de la oclusión de una impureza. Esta imperfección crece con una cara avanzando en espiral, sin exigir que la nucleación sea sobre una superficie plana. En un sentido angular, la velocidad relativa de crecimiento en el centro de la dislocación es mucho mayor que a mayor distancia, de tal forma que la dislocación crece arrollándose sobre sí misma en espiral.

Walton [31] demostró que, cuando la sobresaturación es baja y se ha desarrollado una espiral, la velocidad de crecimiento debe ser proporcional al cuadrado de la sobresaturación, pero que cuando ésta es elevada, dicha velocidad es directamente proporcional a la sobresaturación.

- **Nucleación bidimensional de superficie.** Ya en 1878, Gibbs [32] sugirió que el crecimiento cristalino transcurre por nucleación sobre una cara del cristal, formando zonas de monocapas que crecen rápidamente hacia los bordes de la cara del cristal. Volmer [33], Kossel [34] y Stranski [35] dedujeron expresiones cinéticas teóricas para los mecanismos que implican nucleación bidimensional. Esta nucleación exige un alto nivel de sobresaturación crítico, ya que existe una energía asociada a las aristas del agregado superficial. Con este mecanismo, el proceso de nucleación debería repetirse para cada nueva capa del cristal. El mecanismo del crecimiento cristalino sería operativo, entonces sólo cuando la concentración superara cierto nivel de sobresaturación se volvería insatisfactorio.

• **Crecimiento dendrítico.** A valores de la sobresaturación, para los cuales el crecimiento del cristal está limitado por la difusión, predomina el crecimiento dendrítico. Este crecimiento implica agregados irregulares o ramificados, como en los copos de nieve. Para un precipitado iónico, hay difusión de los iones solvatados hacia la superficie cristalina en crecimiento, deposición de los iones y liberación de moléculas del disolvente, seguido por difusión del disolvente alejándose de la superficie que crece. En las aristas, y especialmente en los vértices, el efecto bloqueante del disolvente liberado es menos acusado y de esta forma el crecimiento es más favorecido en estos puntos. Este proceso ha sido llamado mecanismo de "embotellamiento de tráfico" [36].

Un importante aspecto del crecimiento dendrítico es que los cristales se fragmentan [37] fácilmente, dando como resultado lo que puede ser calificado como nucleación secundaria. Así, el número de partículas obtenidas en una precipitación puede superar grandemente el número de puntos activos de nucleación, incluso aunque no tenga lugar la nucleación homogénea. Nielsen [38] encontró que, durante el crecimiento cristalino, la agitación produce partículas finales de tamaños más pequeños, posiblemente debido también a la fragmentación de los cristales dendríticos durante las primeras etapas de la precipitación. Las vibraciones ultrasónicas durante la precipitación conducen también a partículas de pequeño tamaño. Walton [39] sugirió que la fragmentación de los cristales dendríticos puede ser algunas veces una alternativa para el inicio de la nucleación homogénea.

• **Precipitación amorfa.** La cuarta posibilidad para el crecimiento cristalino, la formación de precipitados amorfos, es importante cuando las razones de sobresaturación son extremadamente altas. Tales razones son difíciles de evitar cuando se trabaja con sustancias de productos de solubilidad extremadamente pequeños. La forma de un precipitado depende en parte de la relación entre las velocidades de agregación y de orientación [40]. En ciertas sales, cuando la sobresaturación es suficientemente elevada pueden formarse rápidamente agregados iónicos distribuidos al azar y luego tender a ganar estabilidad por reordenación en una red cristalina regular. Cuando la velocidad de orientación es baja comparada con la velocidad de agregación, el precipitado es amorfo. Los óxidos metálicos hidratados son un ejemplo.

• **Postprecipitación.** La postprecipitación [41] implica la formación de una segunda sustancia insoluble sobre un precipitado ya formado, como resultado de diferencias en las velocidades de precipitación. Por ejemplo, en la separación de calcio y de magnesio por precipitación del oxalato de calcio, puede sobrepasarse la solubilidad del oxalato de magnesio. Pero, como el oxalato de magnesio tiene una tendencia acentuada a permanecer en solución sobresaturada [42-43], precipita lentamente sobre el oxalato de

calcio durante un período de muchas horas. Se ha observado una postprecipitación especialmente acentuada en las mezclas de sulfuros metálicos.

Envejecimiento.

Se ha definido el *envejecimiento* como el conjunto de todos los cambios estructurales irreversibles que ocurren en un precipitado después de que éste se ha formado. Estos cambios pueden incluir: (1) recristalización de las partículas primarias; (2) cementación de las partículas primarias por recristalización en un estado aglomerado; (3) envejecimiento térmico, o perfeccionamiento por agitación térmica de los iones formando una estructura más perfecta; (4) transformación de una forma metaestable en otra forma más estable; (5) envejecimiento químico, incluyendo procesos que implican cambios de composición.

Como se ha indicado, a una concentración crítica de sobresaturación y después de un adecuado período de inducción, en una solución se forman agregados de tamaño crítico que constituyen la nucleación. De manera simple, este tamaño crítico [42] se puede calcular a una temperatura dada a partir de la ecuación (40), reordenando así:

$$r_{crit} = \frac{2\delta M}{\rho RT \ln(S^*/S)} \dots \dots \dots (28)$$

donde r_{crit} es el "radio del núcleo", δ es la tensión superficial, M/ρ es el volumen molar (el peso molecular dividido por la densidad), S^* es la sobresaturación a la cual tiene lugar la nucleación y S es la solubilidad en el equilibrio. Mientras los núcleos se hallan creciendo como resultado de la precipitación, la sobresaturación decrece, y según la ecuación (28), r_{crit} debe ser correspondientemente mayor. Las partículas menores tendrían una solubilidad que supera a la concentración del soluto y tenderán a disolverse. Posterior al inicio de la precipitación, comienza una competencia continua por disolverse, entre las partículas mayores y las menores y entre las superficies (inactivas y las activas, resultando perdedoras las partículas menores y las superficies más activas. En el equilibrio, el cual nunca se alcanza en la práctica, debería haber solamente una partícula de precipitado. En las etapas iniciales de la precipitación, la recristalización es rápida y el número de partículas disminuye rápidamente.

Indudablemente, el número de partículas de un precipitado medido experimentalmente, da poca indicación acerca del número de los puntos de nucleación efectivos. Las partículas primarias normalmente tienen gran energía superficial, los cristales dendríticos en particular, pues poseen muchos vértices, prominencias y aristas.

Mediante varios procesos de envejecimiento sucesivos se alcanzan una mayor estabilidad y una mayor reducción del área superficial y de la energía.

Los estudios experimentales del envejecimiento utilizan generalmente técnicas de trazadores radiactivos para la observación del intercambio iónico entre el precipitado y la solución, técnicas de adsorción de colorantes adecuados sobre la superficie del precipitado para medir su superficie específica, y técnicas de observación microscópica o de rayos X del precipitado, o una combinación de ambas.

- **Recristalización de partículas primarias (maduración de Ostwald).** La maduración de Ostwald es un envejecimiento que consiste en la transferencia de soluto desde las partículas pequeñas a las grandes a través de la solución. En el tiempo de Ostwald, cuando por primera vez se observó que, de modo general, la solubilidad de las partículas pequeñas debería ser mayor de lo normal, era lógico deducir que un precipitado recientemente formado debía sufrir un proceso de maduración por disolución de las partículas pequeñas y engrosamiento de las grandes. Pero la recristalización de las partículas altamente imperfectas que sigue inmediatamente a la precipitación es tan rápida que los iones de la red tienen poca oportunidad de ir desde la superficie hasta el cuerpo de la solución. Más bien los iones se desplazarán principalmente en el interior de una delgada película alrededor de las partículas o por difusión superficial, mientras que la superficie activa desaparece y el cristal se perfecciona. Por lo tanto, la maduración de Ostwald es probablemente de importancia secundaria en el envejecimiento (43-45), por lo menos durante las primeras etapas en las que la recristalización es rápida y en condiciones de baja solubilidad del sólido. La velocidad de recristalización es grande en los precipitados recientes, pero disminuye gradualmente a medida que las partículas se perfeccionan. La velocidad de envejecimiento es influida fuertemente por otros solutos en la solución y, así, la presencia de un exceso de los iones de la red en la solución puede aumentarla o disminuirla.

- **Envejecimiento térmico.** El *envejecimiento térmico* se puede definir como un proceso en el cual el perfeccionamiento de la estructura del cristal se produce gracias a la agitación térmica dentro del cristal y no gracias a la recristalización. La velocidad de este proceso aumenta rápidamente a temperaturas crecientes pero a cualquier temperatura es independiente de la naturaleza del disolvente e incluso de si el disolvente está presente. La velocidad del proceso de recristalización también aumenta rápidamente con la elevación de temperatura y por este motivo la dependencia de la temperatura no es el criterio indicativo del envejecimiento térmico.

En general, la temperatura crítica a la cual el envejecimiento térmico empieza a ser apreciable corresponde a la *temperatura de relajación* [46] de Tammann, temperatura a la cual la agitación térmica comienza a superar a las fuerzas reticulares. Esto ocurre aproximadamente a una temperatura que corresponde a la mitad del punto de fusión en la escala absoluta de temperatura.

3.1.3 IMPURIFICACION DE PRECIPITADOS.

Se definen dos tipos de Impurificación de los precipitados [47]: (1) la *coprecipitación*, en la cual el precipitado y la impureza se separan de la solución conjuntamente; y (2) la *postprecipitación*, en la cual el precipitado principal puede ser inicialmente puro, pero se impurifica más tarde por una segunda sustancia. La postprecipitación generalmente ocurre a partir de soluciones sobresaturadas.

Hay que notar que la coprecipitación, por definición, incluye sólo la impurificación de los precipitados por *sustancias que normalmente son solubles*. Por tanto, el hecho de que dos sustancias precipiten conjuntamente es insuficiente para clasificar el fenómeno como coprecipitación. Si trazas de óxido de berilio son arrastradas cuantitativamente por una gran cantidad de óxido de aluminio hidratado en condiciones tales que ambos compuestos son insolubles, se habla de *recolección* del primero y no de coprecipitación; cuando las propiedades relativas de las dos sustancias no son extremas, es adecuado el término *precipitación simultánea*. Se reconocen dos grandes clases de coprecipitación: (1) La *adsorción*, que es el depósito de impurezas sobre la superficie de las partículas. Incluso en el caso de que las impurezas depositadas sobre la superficie de las partículas coloidales primarias pasen a constituir una especie de superficie interna en el coloide coagulado, el fenómeno es también considerado un proceso de adsorción. (2) La *oclusión*, la segunda clase, se usa aquí para denotar el arrastre de impurezas en el interior de las partículas primarias, sea cual sea el mecanismo por el cual tenga lugar. Dos de estos mecanismos son la formación de soluciones sólidas y el crecimiento del precipitado alrededor de iones adsorbidos. La *inclusión*, o atrapamiento de bolsas de las aguas madres se produce frecuentemente en la cristalización de las sales solubles, pero es relativamente de poca importancia en los precipitados analíticos. La inclusión de aguas madres en los intersticios de los precipitados coloidales es otro tipo de atrapamiento; que se puede minimizar eligiendo adecuadamente las condiciones de la precipitación para que dé una forma más compacta de precipitado.

3.2 TECNICAS DE TITULACION.

3.2.1 TURBIDIMETRIA.

Se llama *turbidez* a la propiedad óptica de una muestra que hace que la radiación sea dispersada y adsorbida más que transmitida en línea recta a través de la muestra. La dispersión es elástica si tanto la radiación incidente como la dispersada tienen la misma longitud de onda. La turbidez es ocasionada por la presencia de materia suspendida en un líquido. Un centro de dispersión es, finalmente, una heterogeneidad óptica en un medio que de otro modo sería homogéneo. Un átomo, una molécula, una fluctuación térmica en la densidad, una partícula coloidal o un sólido suspendido pueden producir una heterogeneidad óptica que se traduce en dispersión de radiación [48].

Cuando la luz pasa a través de un medio transparente en el que existe una suspensión de partículas sólidas, parte de la radiación se dispersa en todas direcciones, lo que confiere un aspecto turbio a la mezcla. La disminución de intensidad de un haz colimado, como consecuencia de la dispersión de la luz por las partículas constituye la base de los métodos turbidimétricos. Cuando la dispersión de luz es extensa, debido a la presencia de muchas partículas, la turbidimetría es el procedimiento más satisfactorio.

Es importante apreciar que la dispersión asociada con la turbidimetría no supone pérdida neta de potencia radiante; sólo es afectada la dirección de la propagación. La intensidad de la radiación que aparece en cualquier ángulo depende del número de partículas, de su tamaño y su forma, de los índices de refracción relativos de las partículas y del medio, así como de la longitud de onda de la radiación. La relación entre estas variables es compleja. Es factible un tratamiento teórico, pero debido a su complejidad raras veces se aplica a problemas analíticos específicos [49].

La intensidad de la componente polarizada perpendicularmente de la radiación dispersada, así como la de la componente paralela, son función del índice de refracción relativo, del parámetro de tamaño y del ángulo de observación (relativo a la radiación incidente), así como también de la concentración del dispersor. Cuando no hay absorción molecular en la muestra, el índice de refracción tiene su valor convencional. El parámetro de tamaño ($\alpha=2\pi r/\lambda$) involucra el radio del centro de dispersión y la longitud de onda de la radiación incidente. Este cociente determina la distribución de fase de la radiación dispersada alrededor del centro de dispersión. La distribución de fase da forma a la envolvente de la dispersión y determina la distribución angular resultante de la radiación dispersada. Cuando el parámetro de tamaño es más pequeño que la décima parte de la longitud de onda de la radiación incidente y los índices de

refracción de la partícula y del medio circundante no son muy diferentes, la envolvente de dispersión es simétrica y es llamada dispersión de Rayleigh.

Cuando el parámetro de tamaño se acerca a un cuarto del valor de la longitud de onda de la radiación incidente, la dispersión se concentra en la dirección de avance. Por último, para partículas mayores que la longitud de onda de la radiación incidente, la intensidad de radiación dispersada por la partícula sigue una relación funcional muy complicada con el ángulo de dispersión, pero una gran cantidad se dispersa hacia adelante. Esto se conoce como dispersión de Mie. Para partículas muy grandes la dispersión no depende de la longitud de onda. La teoría de la dispersión de la luz es complicada por otros parámetros de la muestra tales como la forma de la partícula, la absorción molecular, la concentración de la muestra y la distribución de tamaño de los dispersores. En consecuencia, la relación entre cualquier indicación medible de la intensidad de radiación dispersada y la concentración del dispersor no es simple (18).

En una suspensión diluida la atenuación de un haz de radiación paralela por dispersión está dada por la relación:

$$P = P_0 e^{-\tau b} \dots\dots\dots(1)$$

o,

$$T = \frac{P}{P_0} = e^{-\tau b} \dots\dots\dots(2)$$

donde P_0 y P son la potencia del haz antes y después de atravesar la longitud b del medio turbio. T es la transmitancia de la solución turbia. La cantidad τ se llama coeficiente de turbidez, o simplemente, turbidez, su valor a menudo se relaciona linealmente con la concentración c de las partículas dispersas.

En estas circunstancias, resulta una relación análoga a la Ley de Beer; es decir:

$$A = \log \frac{P_0}{P} = kbc \dots\dots\dots(3)$$

donde: A = Absorbancia aparente.

$$k = 2.3 \tau/c.$$

La ecuación (3) es empleada en análisis turbidimétrico exactamente de igual modo que la Ley de Beer en el análisis fotométrico. La relación (se espera que sea lineal) entre $\log P_0/P$ y c se establece con muestras patrón, usándose el disolvente como una referencia para determinar P_0 . La curva de calibración resultante se usa entonces para determinar la concentración de las muestras de las mediciones turbidimétricas.

La fracción de radiación dispersada en cualquier ángulo depende del tamaño y la forma de las partículas que causan la dispersión como ya se había mencionado; el efecto es

grande. Puesto que muchas aplicaciones analíticas de dispersión requieren la generación de una fase dispersada coloidal en una solución, aquellas variables que influyen en el tamaño de las partículas durante la precipitación influyen en las mediciones turbidimétricas. Así, factores como concentración de reactivos, velocidad y orden de la mezcla, duración del estado de reposo, temperatura, pH y la fuerza iónica son importantes variables experimentales. Debe tenerse cuidado de reproducir todas las condiciones que probablemente afecten el tamaño de las partículas durante la calibración y el análisis.

Se ha demostrado experimentalmente que el coeficiente de turbidez varía con la longitud de onda, como lo establece la ecuación:

$$r = s\lambda^t \dots\dots(4)$$

donde s es una constante para un sistema dado. La cantidad t depende del tamaño de las partículas y tienen un valor de cuatro cuando las partículas dispersas son considerablemente menores que la longitud de onda de la radiación (dispersión de Rayleigh); para partículas con dimensiones similares a la longitud de onda (la situación corriente en un análisis turbidimétrico) se halla que t es de dos.

Para fines de análisis, se emplea luz blanca ordinaria. Si la solución está coloreada, es necesaria escoger una porción del espectro en la que la absorción por el medio se reduzca al mínimo μm .

Para medir muy pequeñas cantidades de turbidez, (transmitancias de muestra mayores que 90%), el método nefelométrico es el adecuado. Cuando la turbidez aumenta, el método turbidimétrico es el más adecuado. El instrumento típico de medición es un aparato de flujo directo con un ángulo de detección de 90° . Aunque este ángulo no es el más sensible a la concentración, probablemente es el más sensible a las variaciones en el tamaño de partícula. También exhibe un sistema óptico simple que está relativamente exento de radiación parásita. Si la muestra está completamente libre de dispersores, no hay radiación dispersada que alcance el fotodetector y el indicador del medidor da una lectura de cero. Al aumentar la turbidez aumenta la lectura del medidor. Se obtiene una respuesta lineal alrededor del cero y llega hasta cierta turbidez, después de la cual la respuesta comienza a mantenerse constante.

Posterioros aumentos en la turbidez provocan una disminución en la respuesta hasta que finalmente el instrumento queda ciego para valores de turbidez. Tanto la sensibilidad como la linealidad son función del camino recorrido por la radiación dispersada. Mientras que la sensibilidad aumenta conforme la longitud del paso aumenta. La linealidad es sacrificada a concentraciones elevadas porque la muestra se

va volviendo más opaca y la radiación ya no puede penetrar. Cuanto más pequeño sea el paso de la radiación en el turbidímetro tanto mayor es la turbidez que puede ser medida, pero se pierde sensibilidad a bajas concentraciones.

Este instrumento puede medir con precisión trazas de turbidez del orden de los centésimos de NTU. El enfoque de dispersión superficial puede también utilizarse para turbideces elevadas. Una forma práctica de medir continuamente la turbidez en aguas y en muchas otras operaciones industriales está dada por dicho aparato.

Las aplicaciones de la turbidimetría son muy diversas. Algunas determinaciones involucran sistemas que son turbios aun antes de entrar en el laboratorio analítico, tales como la determinación de material suspendido en aguas (48).

Además, pueden determinarse la concentración de una variedad de iones por el uso de reactivos precipitadores apropiados. Se han empleado también las mediciones turbidimétricas para la determinación del punto final en las titulaciones de precipitación.

(49).

TECNICAS DE MEDICION ELECTROMETRICAS.

3.2.2 CONDUCTIMETRIA.

Uno de los métodos más antiguos y en cierta forma más simples de las metodologías analíticas es la medición de la conductancia electrolítica. Los iones del electrolito transportan carga (conducen corriente) a través del seno de una solución. Debido a la energía térmica, las moléculas del disolvente y los iones solvatados están colisionando continuamente, y por tanto se mueven de manera aleatoria con cambios frecuentes de velocidad y dirección. Cuando se aplica un campo eléctrico a una solución, los iones experimentan una fuerza que los atrae hacia el electrodo con carga opuesta.

Las aplicaciones prácticas son de tres tipos: análisis directo, monitoreo de flujos y titulaciones conductimétricas.

La conductancia electrolítica es una medida de la aptitud de una solución para permitir el paso de corriente eléctrica. Las soluciones de electrolitos conducen una corriente eléctrica por la migración de iones bajo la influencia de un gradiente de potencial. Los iones se mueven a una velocidad que depende de su carga y tamaño, de la viscosidad microscópica del medio y de la magnitud del gradiente de potencial. Al igual que un conductor metálico las soluciones obedecen la ley de Ohm. Por tanto, para un potencial aplicado, E , que se mantiene constante pero a un valor que excede el potencial de deposición del electrolito, la corriente, i , que fluye entre los electrodos sumergidos en el electrolito varía inversamente con la resistencia, R , de la solución electrolítica. El recíproco de la resistencia, $1/R$, se denomina *conductancia*, S , y se expresa en ohms recíprocos, o mhos (en la nomenclatura actual del SI el mho toma el nombre de siemens y su símbolo es S).

La conductancia específica es la *conductividad*, k , que se define como el recíproco de la resistencia en ohms de 1 cm^3 de líquido a una temperatura específica. La unidad de conductividad es $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, o S/cm. La conductancia observada de una solución depende inversamente de la distancia, d , entre los electrodos y directamente de su área, A :

$$\frac{1}{R} = S = k \frac{A}{d} \dots \dots \dots (1)$$

Las aplicaciones analíticas dependen de la relación entre la conductancia y la concentración de los diversos iones y de su conductancia iónica específica. La conductancia eléctrica de una solución es la suma de las contribuciones de todos los iones presentes. Depende del número de iones por unidad de volumen de la solución y

de las velocidades (movilidades) a las cuales se mueven estos iones bajo la influencia de una fuerza electromotriz aplicada. A medida que la solución de un electrolito se diluye, la conductancia específica disminuye. Hay menos iones para transportar la corriente eléctrica en cada centímetro cúbico de solución. Sin embargo, con el objeto de expresar la aptitud de iones individuales para la conducción, se usa una función llamada *conductancia equivalente*. Esta función se puede deducir a partir de la ecuación (1), donde A es igual al área de dos electrodos grandes situados paralelamente entre sí a una distancia de 1cm y que mantienen entre ellos una solución que contiene un equivalente de soluto. Si C_s es la concentración de la solución en equivalentes gramo por litro, el volumen de la solución en centímetros cúbicos por equivalente es igual a $1000/C_s$, de manera que la ecuación (1) se convierte en:

$$\Lambda = 1000 \frac{k}{C_s} \dots \dots \dots (2)$$

A dilución infinita los iones teóricamente son independientes entre sí y cada ion contribuye a la conductancia total; por tanto,

$$\Lambda_\infty = \sum (\lambda_+) + \sum (\lambda_-) \dots \dots \dots (3)$$

donde λ_+ y λ_- son las conductancias iónicas de cationes y aniones, respectivamente, a dilución infinita.

Existen límites prácticos para la medición de la resistencia electrolítica de acuerdo con la exactitud y sensibilidad deseada. En soluciones de baja conductancia, el área del electrodo debe ser grande, y las placas situarse próximas entre sí; para soluciones altamente conductoras, el área ha de ser pequeña y los electrodos separados. Para una celda dada con electrodos fijos, la relación d/A es una constante llamada *constante de celda*, θ . Por tanto:

$$k = \frac{1}{R} \frac{d}{A} = \frac{\theta}{R} = S\theta \dots \dots \dots (4)$$

Para las mediciones de conductancia una celda se calibra midiendo R cuando la celda contiene una solución estándar de resistencia conocida, y entonces se puede determinar la constante de la celda.

La conductancia de las soluciones depende de la temperatura. Un aumento de temperatura resulta invariablemente en un incremento de la conductancia iónica, y para la mayoría de los iones esto equivale de 2% a 3% por grado. Para un trabajo preciso, las celdas de conductancia deben estar sumergidas en baño de temperatura constante. Una forma práctica de compensar la temperatura es la de introducir en el circuito de

medición un elemento resistivo que cambie con la temperatura en la misma proporción que la solución de ensayo.

Las mediciones de conductancia electrolítica generalmente implican la determinación de la resistencia de una porción de la solución entre dos electrodos paralelos mediante la ley de Ohm. En las mediciones conductométricas, los electrodos se colocan en contacto íntimo con la solución y se aplica un potencial alterno. La polarización en la superficie de estos electrodos se evita incrementando el área superficial macroscópica mediante platinización y/u operando a una frecuencia suficientemente alta. En estas condiciones, la contribución de las corrientes no faradaicas es tan grande que el proceso electrolítico mismo no es el que gobierna, y es constante la caída de potencial a través de las interfases electrodo-solución, considerada como la misma para toda la solución.

A pesar de la falta de especificidad en las mediciones de conductancia, la técnica es útil para medir el contenido iónico total de la solución, como por ejemplo, en la determinación de la pureza de agua potable y de efluentes de productos, y en el monitoreo de soluciones que contienen solamente un tipo de electrolito dado. En las titulaciones conductimétricas se sigue la variación de la conductancia eléctrica de la solución en el transcurso de una titulación. No es necesario conocer la conductancia específica (o conductividad) real de la solución. La especificidad se obtiene reemplazando un ion dado por otro. Una titulación conductimétrica está ideada para que las especies iónicas a determinarse puedan reemplazarse por otras especies iónicas con conductancias significativamente diferentes. El punto final se obtiene por la intersección de dos rectas que se trazan a través de un número adecuado de puntos obtenidos mediante la medición de la conductancia después de cada adición de titulante.

Como ilustración, supóngase que una solución de HCl aproximadamente 0.001M, se titula progresivamente con NaOH 0.1M, para que en esencia no haya un cambio de volumen. Por la formación de agua, el ion hidronio altamente conductor ($\lambda_{\text{H}^+} = 350$) se reemplaza por el ion sodio ($\lambda_{\text{Na}^+} = 50$) menos conductor, y la conductancia de la solución decrece linealmente, alcanzando un mínimo cuando la solución consiste únicamente de NaCl. La continuación de la titulación da por resultado un incremento de la conductancia, debido en gran parte a que el ion hidroxilo ($\lambda_{\text{OH}^-} = 198$) que es un muy buen conductor ya no se consume. La figura (1) ilustra la curva de titulación, y también la contribución relativa de cada ion al proceso. La rama descendente representa la conductancia del HCl aun presente en la solución, junto con la del NaCl ya formado. El NaOH no consumido y el NaCl formado previamente constituyen la conductancia de la

rama ascendente de la curva de titulación. Generalmente se toman tres o cuatro lecturas para establecer cada rama de la curva de titulación.

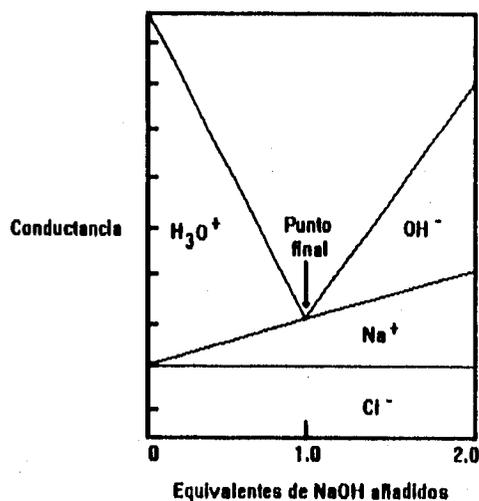


Figura (1). Titulación de ácido clorhídrico con hidróxido de sodio.

Una curvatura en la vecindad del punto final se observa debido a reacciones de hidrólisis, disociación del producto de reacción o una solubilidad apreciable en el caso de reacciones de precipitación. A una distancia suficiente del punto final (de 0% a 50% y entre 150% y 200% del volumen equivalente del titulante), se tiene una cantidad suficiente de ion común para suprimir estos efectos. Extrapolando tales porciones de las dos ramas, puede determinarse la posición del punto final. La agudeza del ángulo en el punto de intersección de las dos ramas es función de las conductancias iónicas individuales de los reactivos.

Las principales aplicaciones de la conductimetría se dan en titulaciones ácido-base y en ciertas titulaciones de precipitación y otras combinaciones de iones. Cuando puede aplicarse, la titulación conductimétrica es particularmente útil para bajas concentraciones de titulante, cercana a 0.0001M. Por otra parte, debido a que cada ion presente contribuye a la conductividad electrolítica, no debe haber cantidades importantes de electrolitos extraños. Esto generalmente excluye a las titulaciones conductimétricas redox, principalmente debido a que tales titulaciones usualmente se realizan en medio ácido u otro tipo de medio fuertemente conductor (48).

3.2.3 POTENCIOMETRIA.

La electroquímica analítica comprende un grupo de métodos para el análisis cuantitativo basado en el comportamiento de una solución de una muestra cuando forma parte de una celda electroquímica. Pueden distinguirse tres tipos de métodos electroanalíticos. Una subdivisión importante comprende métodos que dependen de la relación directa entre la concentración de cierto parámetro eléctrico como potencial, corriente, resistencia (o conductancia), capacitancia, o cantidad de electricidad. Un segundo grupo utiliza alguno de los parámetros eléctricos que se acaban de mencionar para establecer el punto final de una titulación. En una tercera categoría se agrupan los procedimientos en los cuales el analito se convierte por acción de la corriente eléctrica, en una forma que puede ser pesada.

Cualquiera que sea el método, la aplicación inteligente de un método electroanalítico requiere comprender la teoría básica y los aspectos prácticos de la operación de las celdas electroquímicas [49].

Celdas Electroquímicas.

Las celdas electroquímicas se clasifican en galvánicas si se emplean para producir energía eléctrica, y en electrolíticas cuando consumen electricidad de una fuente externa. Ambos tipos de celdas se emplean en electroquímica analítica [49].

Una celda galvánica (también llamada celda voltaica o electrocelda) es aquella en la que una reacción química espontánea genera una tensión eléctrica. Para lograrlo, uno de los reactivos debe oxidarse y otro debe reducirse. No debe haber contacto entre ambos, pues de lo contrario los electrones fluirían directamente del agente reductor al agente oxidante. El oxidante y el reductor están físicamente separados, y los electrones son forzados a circular por un circuito externo para ir de un reactivo al otro [50].

• Componentes de las celdas.

Una celda electroquímica contiene dos conductores llamados electrodos, sumergidos en una solución electrolítica apropiada. Para que fluya corriente es necesario: 1) que los electrodos estén conectados externamente por medio de un metal conductor, y 2) que las dos soluciones de electrolitos estén en contacto para que pueda producirse movimiento de iones de una a otra.

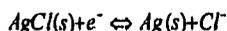
Dentro de ambas soluciones el flujo de corriente se debe a la migración tanto de cationes como de aniones. Todos los iones en ambas soluciones participan en este proceso. En la superficie de ambos electrodos se produce un tercer tipo de conducción. En este caso, la conducción electrónica del electrodo depende de un proceso de oxidoreducción [49].

Una reacción de oxidorreducción, también conocida como redox, implica la transferencia de electrones de una especie a otra. Se dice que una especie se oxida cuando pierde electrones, y se reduce cuando gana electrones. Un agente oxidante, o simplemente oxidante, toma electrones de otra sustancia y se reduce. Un agente reductor, o simplemente reductor, cede electrones a otra sustancia y en este proceso se oxida [50]. Un ejemplo de esto nos lo proporciona la siguiente reacción:



- **Anodo y Cátodo.**

Por definición, el cátodo de una celda electroquímica, es el electrodo en el cual se produce la reducción, mientras que el ánodo es el electrodo en el cual tiene lugar la oxidación. Algunas medias reacciones catódicas típicas son:



cada uno de estos procesos recibe electrones procedentes del circuito externo por medio de un electrodo que no participa directamente en la reacción química. Ejemplos de medias reacciones anódicas típicas son:



- **Corrientes continuas en una celda electroquímica.**

Como ya se ha explicado, la electricidad se transporta dentro de una celda por medio de la migración de iones. Al igual que en los conductores metálicos, suele cumplirse la ley de Ohm, es decir:

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

donde I es la corriente en amperios, E es la diferencia de potencial en volts que produce el movimiento de los iones, y R es la resistencia en ohms del electrolito al paso de la corriente. La resistencia depende de la naturaleza y la concentración de los iones de la solución.

Se halla experimentalmente que la velocidad con que se desplazan los iones en una solución bajo un potencial fijo varía, la movilidad del protón es de siete veces la del ion sodio y cinco veces la del ion cloruro. Así, aunque todos los iones de una solución participen en el paso de corriente, la fracción transportada por un ion puede diferir notablemente de la de otro. Esta fracción depende de la concentración del ion y de su movilidad intrínseca [49].

Potencial Eléctrico, Trabajo y Energía Libre.

La diferencia de potencial eléctrico entre dos puntos es una medida del trabajo requerido (o realizable) cuando una carga eléctrica se desplaza de un punto a otro. El símbolo E denota la diferencia de potencial (o tensión eléctrica) medida en volts (V). El trabajo tiene la dimensión de energía, cuya unidad es el joule (J).

Cuando una carga, q , es desplazada por una diferencia de potencial E , el trabajo efectuado es:

$$\text{Trabajo} = E \cdot q$$

$$\text{Joules} = \text{volts} \cdot \text{coulombs}$$

Se gana o se pierde un joule de energía cuando una carga de un coulomb se desplaza por una diferencia de potencial de un volt. La ecuación mostrada indica que un volt equivale a un joule/coulomb [10].

Ecuación de Nernst.

Para las reacciones que ocurren en condiciones estándares (actividades unitarias), la fuerza que las impulsa aumenta con el valor positivo de E° . Se sabe que el cambio en las concentraciones de reactivos y productos influye en el cambio de energía libre de reacción. El principio de Le Châtelier indica que el aumento en la concentración de los reactivos desplaza la reacción hacia la derecha, y que el incremento en la concentración de los productos desplaza la reacción hacia la izquierda. La fuerza impulsora neta para una reacción se expresa mediante la ecuación de Nernst, que incluye la fuerza impulsora en condiciones estándares (E°) y un término que expresa la dependencia respecto a las concentraciones. Para la reacción balanceada:



la ecuación de Nernst que indica el potencial de celda, E , es:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{A_C^c A_D^d}{A_A^a A_B^b}$$

donde: E° = potencial estándar de reducción ($A_A = A_B = A_C = A_D = 1$)

R = constante de los gases (8.314510 (VC)/(mol K))

T = temperatura (K)

n = número de electrones en cada semirreacción.

F = constante de Faraday (9.6485309×10^4 C/mol)

A_i = actividad de la especie i .

El término logarítmico en la ecuación de Nernst es el cociente de reacción, Q , también llamado índice o coeficiente de reacción:

$$Q = \frac{A_c^c A_D^d}{A_A^a A_B^b}$$

Convirtiendo el logaritmo natural de la ecuación de Nernst en logaritmo base 10 y sustituyendo T por 298.15 K (25.00°C), se obtiene una forma de la ecuación de Nernst más fácil de usar:

$$E = E^0 - \frac{0.05916V}{n} \log \frac{A_c^c A_D^d}{A_A^a A_B^b}$$

Una celda galvánica produce electricidad debido a que la reacción global de celda no se encuentra en equilibrio. Cuando se utiliza un potenciómetro para medir la diferencia de potencial de celda, sólo se permite que circule una corriente despreciable, de manera que las concentraciones en cada semicelda permanecen prácticamente constantes. Si el potenciómetro se sustituyera por un conductor, circularía una corriente mayor y la concentración de los productos se incrementaría. Este proceso proseguiría hasta que la celda alcanzara el equilibrio. En este punto ya no existe fuerza alguna que mantenga la reacción, y E es igual a cero.

Cuando $E=0$, la celda está en equilibrio. Por lo tanto, en este caso el cociente de reacción, Q , es igual a la constante de equilibrio K . Esto permite establecer una importante relación entre K y E^0 para una reacción química [50]:

$$E = E^0 - \frac{0.05916}{n} \log Q \quad (\text{en cualquier momento})$$

$$0 = E^0 - \frac{0.05916}{n} \log K \quad (\text{en el equilibrio})$$

Signo del Potencial de Celda.

Para cada celda que se analice, se considerará que la oxidación se llevará a cabo en la semicelda izquierda y que la reducción se llevará a cabo en la semicelda derecha. Esta es una convención que se aplica en toda experimentación. Si el potencial de celda calculado es positivo, entonces se ha supuesto correctamente que el electrodo del lado izquierdo es el ánodo. Sin embargo, si el potencial es negativo esto significa que el electrodo del lado izquierdo es realmente el cátodo. El signo del potencial simplemente indica el sentido en que los electrones circulan por el circuito.

Un potencial de celda positivo significa que la reacción es espontánea en el sentido en que se expresa. Un potencial negativo significa que la reacción es espontánea en el sentido opuesto. Un potencial de cero significa que la celda está en equilibrio [50].

3.3 DISOLVENTES NO ACUOSOS.

Debido a su carácter preeminente como líquido natural, el agua ha sido siempre considerada por los químicos como el disolvente primordial, en cuyo seno pueden tener lugar reacciones químicas muy variadas, tanto en operaciones analíticas como preparativas. Así se explica el interés que desde siempre ha despertado el estudio de las disoluciones acuosas. En este sentido, cabe destacar que la teoría de Arrhenius y Ostwald (1887-1894) sobre la disolución electrolítica fue, en su origen, aplicada únicamente a disoluciones en medio acuoso y el primer concepto consistente de ácidos deducido de ella estaba condicionado al empleo de este disolvente. El desarrollo más reciente, de numerosos métodos de medidas físico-químicas, ha permitido una evolución de los conocimientos en este campo hasta alcanzar una fase de sistematización extremadamente avanzada. Se dispone pues, en la actualidad de un gran número de datos experimentales y, a la vez, de modelos de razonamiento muy refinados y tratamientos cuantitativos de las reacciones químicas en disolución que permiten utilizar estos datos de manera racional.

Es evidente, sin embargo, que numerosas operaciones químicas de interés no pueden llevarse a cabo en el agua y que su empleo como disolvente impone ciertas limitaciones. Para librarse de ellas, es natural que el interés de los científicos recayera sobre otros disolventes e investigaran las nuevas posibilidades que éstos les ofrecían. Es de esperar que el desarrollo de las reacciones químicas esté influido por el disolvente que constituye el medio material de la reacción; si sufre un cambio es posible que los productos obtenidos a partir de determinados reactivos sean diferentes, o bien reacciones que no se producen en el agua se lleven a cabo, o que ocurra lo contrario [51].

3.3.1 DIFERENTES TIPOS DE DISOLVENTES.

A priori, todo líquido es susceptible de ser utilizado como disolvente, entre su temperatura de solidificación y a menos que no sufra una descomposición previa, su temperatura de ebullición, cuyo valor, por otra parte, puede incrementarse por aumento de la presión, de manera que se dispone de un conjunto muy vasto de posibles disolventes, que pueden ser utilizados en un intervalo de temperatura muy extenso.

El conjunto de los disolventes que hasta ahora han sido empleados ha permitido cubrir prácticamente todo el intervalo de temperatura que precisa la química, tanto la de baja temperatura (desde cerca de -100°C a la temperatura ordinaria) como la química a alta temperatura (desde la temperatura ordinaria a bastante más allá de los 1000°C). Basándonos en ciertas consideraciones de su estructura en estado líquido, es posible distinguir varias clases de disolventes [51].

Disolventes Moleculares.

Constituidos por moléculas, frecuentemente asociadas en mayor o menor extensión, los disolventes moleculares son líquidos dieléctricos, que no conducen prácticamente nada la corriente eléctrica, la débil conductividad que presentan algunos en estado totalmente puro, se debe a una débil auto-ionización de las moléculas.

La mayor parte de los disolventes moleculares son compuestos orgánicos, pero también se encuentran disolventes inorgánicos moleculares, cabe mencionar que el agua es un disolvente molecular inorgánico.

Con gran frecuencia, se ha intentado relacionar la influencia del disolvente sobre las propiedades químicas de los solutos con ciertas propiedades físicas características, principalmente el momento dipolar de las moléculas y sobre todo la constante dieléctrica. Se debe especificar que en este trabajo se utilizó el 1,4-Dioxano como disolvente no acuoso, dicho disolvente utilizado está dentro de la clasificación de los disolventes moleculares y presenta un valor bajo en la constante dieléctrica; para el 1,4-Dioxano tenemos que su temperatura de fusión es de 11.8°C , la temperatura de ebullición para este disolvente es de 101°C , y el valor de la constante dieléctrica es de 2.2.

Por otra parte, se poseen numerosas pruebas sobre la influencia que tiene la estructura del líquido molecular sobre las propiedades del disolvente. Se sabe que la estructura de un líquido deriva de la del cristal, el cual es rígido y perfectamente ordenado; la licuefacción corresponde a la aparición de ciertas posibilidades de desorden que confieren la fluidez, mientras que la cohesión queda asegurada por las interacciones diversas entre moléculas vecinas: puentes de hidrógeno, en el caso de los disolventes denominados "protonados", o asociación por mediación de otros átomos capaces de formar "puentes" en el caso de los diferentes disolventes "aproticos", las interacciones dipolo-dipolo, y las interacciones llamadas "de Van der Waals". Las asociaciones moleculares creadas por la formación de puentes, principalmente por enlaces de hidrógeno, constituyen verdaderos polímeros de las moléculas sencillas del disolvente. La estabilidad de las asociaciones intermoleculares, además, depende de la naturaleza

del disolvente. Debido al carácter tridimensional de la red de moléculas asociadas por enlaces de hidrógeno, el agua es el disolvente más "estructurado".

La mezcla de un disolvente fuertemente estructurado con otro, produce necesariamente modificaciones estructurales; lo cual es particularmente importante en el caso de las mezclas hidro-orgánicas para realizar mezclas no acuosas entre dicho disolvente y el agua en diferentes proporciones [51].

Disolventes iónicos.

Los disolventes iónicos no están constituidos por moléculas, sino por cationes y aniones, los cuales ejercen entre sí interacciones electrostáticas que mantienen la cohesión del líquido. Los iones poseen, contrariamente a lo que ocurre en el estado sólido, una gran movilidad, que confiere a este tipo de líquidos una *conductividad eléctrica muy elevada*. Los representantes esenciales de la familia de los disolventes iónicos son las *sales fundidas*.

Entre las sales iónicas, el estado líquido aparece a temperaturas relativamente elevadas. Por otra parte, dada la gran estabilidad térmica de muchas sales minerales fundidas y dado que su volatilidad es débil incluso a temperaturas muy elevadas, son los disolventes apropiados para la química de altas temperaturas. A fin de poder trabajar en un medio líquido ionizado a temperaturas lo más bajas posibles se utilizan generalmente mezclas de sales que forman eutécticos de puntos de fusión notablemente inferiores a los de sus componentes puros.

El conocimiento de la estructura de los líquidos ionizados, como en el caso de los disolventes moleculares, juega hoy un papel importante en la interpretación de las propiedades de los disolventes. A ello han contribuido también las medidas experimentales, aportando la prueba de que el líquido iónico no está totalmente desorganizado, sino que conserva un cierto orden que recuerda el de la red cristalina. Desde una perspectiva más química, los iones que constituyen un disolvente iónico pueden ser de varios tipos. Un medio puede estar constituido por iones monoatómicos sencillos y únicos de cada especie; pero otros medios ionizados pueden comprender iones poliatómicos complejos [51].

Puede pensarse todavía en una tercera clase de disolventes, estructuralmente distinta de las dos anteriores, se trata de los metales líquidos, algunos de los cuales pueden ser utilizados a temperaturas bastante bajas. Pero el campo de este tipo de disolventes ha sido muy poco explorado.

Cabe aclarar que no existe una separación clara entre las tres diferentes categorías de disolvente, siendo muy frecuentes los medios mixtos. Existen líquidos moleculares que conducen la corriente eléctrica de forma notable, la cual indica una autoionización importante de las moléculas. Las mezclas de disolventes también permiten, a veces, pasar de uno a otro tipo; dos disolventes moleculares pueden conducir a la formación de un medio ionizado [51].

3.3.2 SOLVATACION DE LAS SUSTANCIAS DISUELTAS EN EL SENO DE UN DISOLVENTE MOLECULAR.

Para efectuar operaciones químicas en el seno del disolvente, es preciso poder disolver las sustancias que servirían de reactivos. Esta disolución pone en juego varios fenómenos, unos que dependen de la sustancia y de su estado, otros que dependen del disolvente y de sus características. Es preciso que las moléculas o los iones de la sustancia pura que va a disolverse se separen unos de otros, para insertarse a continuación entre las moléculas del disolvente. Ello va acompañado por el establecimiento de interacciones entre las especies del soluto y del disolvente, que se designan por *fenómenos de solvatación*.

Al disolver una sustancia, la disolución contiene *moléculas o iones "solvatados"*. El estado de dichos iones o moléculas extraños que se han integrado en el medio homogéneo constituido por el líquido disolvente es uno de los problemas más discutidos y más estudiados de la fisicoquímica de las disoluciones.

Solvatación de iones y moléculas.

Las sustancias que dan lugar a iones solvatados son denominadas electrolitos. Las que se disuelven exclusivamente en forma de moléculas son no electrolitos. Entre las sustancias que se disuelven como iones, se distinguen las sustancias *ionóferas*, en las cuales los iones preexisten en el cuerpo puro, y las sustancias *ionógenas*, en las cuales los iones aparecen al disolverse la sustancia molecular a consecuencia de la acción del disolvente llamada *solvolisis*.

1. Empezaremos ilustrando el mecanismo de la disolución; consideraremos lo que ocurre a un cristal iónico. La desagregación del cristal requiere la aniquilación de las fuerzas de cohesión que existen en él. Cada uno de los iones de la superficie del cristal es rodeado por las moléculas del disolvente, debido a las interacciones que puede ejercer sobre ellas, después, estos iones así envueltos se separan del cristal y se esparcen por el líquido. Esta última fase de la disolución es más fácil cuanto más alto es el valor de la constante dieléctrica del disolvente, esto es debido a que, cuanto

mayor es ésta, más resultan debilitadas las fuerzas electrostáticas que se ejercen entre los iones, permitiendo su dispersión en el seno del disolvente.

2. En general, una especie solvatada se puede definir como la entidad constituida por la especie extraña en disolución (ion o molécula del soluto) y por las moléculas del disolvente que la rodean y están asociadas a la primera, como consecuencia de las interacciones de solvatación.

3. Un nuevo problema lo constituyen la *naturaleza* y la *fuerza de las interacciones soluto-disolvente* que intervienen en el fenómeno. Estas fuerzas pueden ser de varios tipos; fuerzas de Van der Waals, interacciones electrostáticas ion-dipolo o dipolo-dipolo. En la solvatación de un anión por los disolventes dipolares usuales intervienen esencialmente las interacciones electrostáticas con el extremo positivo de las moléculas de disolvente más cercanas, a las cuales se superponen, si se trata de disolventes protonados, enlaces de hidrógeno.

Parker (1962) ha clasificado, según la solvatación de los aniones, los disolventes en dos categorías:

- a) los disolventes protonados dadores importantes de enlaces de hidrógeno, en los cuales los aniones se hallan más fuertemente solvatados en razón inversa a su tamaño.
- b) disolventes no protonados o muy débilmente dadores de enlaces de hidrógeno, en los cuales los aniones están poco solvatados y, al contrario de los disolventes anteriores, tanto menos cuanto más pequeños son; la solvatación en efecto, depende de la polarizabilidad del anión, que aumenta con el tamaño.

En la solvatación de los cationes por los mismos disolventes dipolares, intervienen las interacciones electrostáticas con el extremo negativo de los dipolos moleculares del disolvente más cercano, o, en ciertos casos, enlaces de coordinación, en cuya formación las moléculas de disolvente del entorno desempeñan el papel de dadores de electrones.

4. Una perspectiva distinta consiste en estudiar la influencia del soluto sobre la estructura del disolvente. En general, podemos admitir que la envoltura del soluto por las moléculas de disolvente se efectúa adoptando una configuración que corresponde a la mínima modificación posible en la estructura propia de este último. Sucede que ciertos solutos pueden aumentar el orden en un disolvente molecular, mientras que otros lo hacen disminuir.

Un criterio distinto, que se ha desarrollado en particular para iones en disolución acuosa, considera la influencia del soluto sobre los movimientos traslacionales debidos a la agitación térmica de las moléculas de disolvente situadas cerca de él (51).

3.3.3 ASOCIACIONES IONICAS "PARES DE IONES", EN LOS DISOLVENTES MOLECULARES DE BAJA CONSTANTE DIELECTICA.

Desde la formulación de la teoría de Arrhenius y Ostwald sobre la disociación electrolítica, se acostumbra a distinguir, en disolución acuosa, los electrolitos fuertes de los electrolitos débiles; observada empíricamente antes de que fuera deducida de la ley de Debye-Hückel:

$$\Lambda = \Lambda_0 - kc^{1/2} \dots\dots(1)$$

donde: Λ = conductividad equivalente.

Λ_0 = conductividad equivalente límite a dilución infinita.

c = concentración del electrolito.

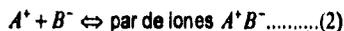
k = coeficiente cuya expresión depende de las cargas de los iones del electrolito.

Las desviaciones de esta ley se interpretan en función de una disociación incompleta. Sin embargo, se ha comprobado que una sustancia ionófora, que se comporta como electrolito fuerte en disolución acuosa, puede mostrar desviaciones de la ley de la conductividad en otros disolventes de constante dieléctrica inferior, similares a las que se observan para electrolitos débiles.

Dos iones de cargas opuestas que se asocian constituyen un "par de iones". Este tipo de asociación por pares predominan en la mayor parte de los disolventes moleculares de baja constante dieléctrica.

Equilibrio de asociación iónica.

En las disoluciones, los pares de iones y los iones libres están en equilibrio. Se puede escribir, por ejemplo:



y caracterizar este equilibrio mediante una constante de asociación:

$$K_{as} = \frac{[A^+B^-]}{[A^+][B^-]} \dots\dots(3)$$

El valor de K_{as} permite calcular el grado de asociación α de los iones de un electrolito cuya concentración total es c .

En el 1,4-Dioxano, prácticamente no existen iones libres; los pares de iones están siempre en proporción preponderante. En los disolventes que poseen los valores más bajos de constante dieléctrica, en los cuales, por lo tanto, la disociación iónica es muy débil, la fuerza iónica de las disoluciones no puede alcanzar valores muy elevados. La

conductividad de estas disoluciones es también baja, incluso cuando el electrolito está concentrado.

Teoría de la formación de pares de iones.

El factor esencial que rige el fenómeno de la formación de los pares de iones se demuestra, pues, que es la constante dieléctrica del disolvente. En efecto, las interacciones electrostáticas coulombicas entre iones de cargas opuestas, cuya intensidad crece en razón inversa al valor de ϵ , son las responsables de este fenómeno. En el tratamiento de Debye y Hückel, se postula que la energía de interacción electrostática entre los iones es pequeña frente a su energía cinética media de agitación térmica. Pero, como la fuerza de atracción electrostática entre dos iones de carga opuesta varía en razón inversa al cuadrado de la distancia d entre los centros de los dos iones, Bjerrum se interesó por las interacciones a corta distancia, donde deja de ser válido el tratamiento de Debye y Hückel. Demostró que existe una distancia crítica d_c , para la cual la energía de interacción electrostática es igual a la energía cinética media de separación, es decir, cuatro veces la energía cinética media por grado de libertad $1/2(R/N)T$. El valor de d_c se determina mediante la igualdad:

Fuerza de atracción coulombica = Fuerza centrífuga debida a la agitación térmica

Es decir:

$$\frac{z_1 z_2 e^2}{d_c^2 \epsilon} = \frac{2RT}{Nd_c} \dots\dots\dots(4)$$

De donde:

$$d_c = \frac{z_1 z_2 N e^2}{2 \epsilon RT} \dots\dots\dots(5)$$

Bjerrum admite, entonces, que si dos iones de signos contrarios se encuentran, uno de otro, a una distancia inferior a la distancia crítica d_c , no pueden separarse por agitación térmica formando así un par de iones, dejando de contribuir a la fuerza iónica de la disolución y a su conductividad. Los iones situados a distancia $d > d_c$, al contrario, se les considera como iones libres para los cuales es válida la teoría de Debye y Hückel. La formación de pares de iones, naturalmente, sólo es posible, según esta teoría si la suma de los radios del anión y del catión asociados $a = r_a + r_c$, llamada "distancia mínima de aproximación" de los iones, es inferior a d_c ; si $a > d_c$ todos los iones son libres.

En un disolvente tal como el agua, cuya constante dieléctrica es elevada, la distancia crítica es, en general inferior a la distancia mínima de aproximación de los iones y no se forman pares de iones. Pero, en un disolvente de baja constante dieléctrica (aproximadamente $\epsilon < 40$), la distancia crítica d_c , que es inversamente proporcional a ϵ , es superior a la distancia mínima de aproximación para todos los electrolitos. De donde resulta que una proporción no despreciable de iones se encuentran asociados en disolución.

En resumen, todos los compuestos disueltos incluso los que están totalmente ionizados, se comportan en los disolventes moleculares de baja constante dieléctrica como electrolitos débiles. *A fortiori*, los compuestos que no están totalmente ionizados, están todavía menos disociados que los pares de iones simples. Este hecho permite en principio, distinguir estos últimos de los "complejos", pero esta distinción es imposible para complejos poco estables, a falta de una mayor precisión en la evaluación del comportamiento del caso límite del par de iones.

Sin embargo, la asociación iónica y la complejación ejercen el mismo efecto sobre la actividad de los iones libres y modifican, pues, de forma similar la reactividad de estos últimos. Por ello, el fenómeno de la asociación iónica, inevitable en los disolventes de baja constante dieléctrica, interviene en los tratamientos teóricos aplicados a estos disolventes y desempeña un papel nada despreciable en el tratamiento de sus propiedades químicas [5].

CAPITULO 4

TECNICA EXPERIMENTAL

Las soluciones a utilizar para desarrollar la experimentación, así como los medios en los cuales se desarrollaron las valoraciones para cada una de la técnicas analíticas propuestas son los mismos; la preparación de dichas soluciones y los medios utilizados se presentan a continuación.

- Preparación de soluciones y de los medios a utilizar.
- 1) Nitrato de Plata 0.001M.- Para preparar 100 ml. de una solución de Nitrato de Plata a la concentración establecida se necesitan pesar 0.017g., y aforar a 100ml.
- 2) Cloruro de Sodio 0.005M.- Para preparar 50 ml. de una solución de Cloruro de Sodio a la concentración establecida se necesitan pesar 0.015g., y aforar a 50 ml.
- 3) A partir de (1) se hacen diluciones para llevar dicha solución a una concentración de Nitrato de Plata de 10^{-4} M y 10^{-5} M, ambas soluciones en un volumen final de 100 ml.
- 4) A partir de (2) se hacen diluciones para llevar a dicha solución a una concentración de Cloruro de Sodio de 5×10^{-4} M y 5×10^{-5} M, ambas soluciones en un volumen final de 50 ml.
- 5) Cloruro de Sodio 0.001M.- Para preparar 100 ml de una solución de Cloruro de Sodio a la concentración establecida se necesitan pesar 0.06g., y aforar a 100 ml.
- 6) Nitrato de Plata 0.005M.- Para preparar 50 ml de una solución de Nitrato de Plata a la concentración establecida se necesitan pesar 0.043g., y aforar a 50 ml.
- 7) A partir de (5) se hacen diluciones para llevar a dicha solución a una concentración de Cloruro de Sodio de 10^{-4} M y 10^{-5} M, ambas soluciones en un volumen final de 100 ml.
- 8) A partir de (6) se hacen diluciones para llevar a dicha solución a una concentración de Nitrato de Plata de 5×10^{-4} M y 5×10^{-5} M, ambas soluciones en un volumen final de 50 ml.
- 9) Medio Agua-Dioxano (75:25).- Para preparar 200 ml. de este medio no acuoso se necesitan 150 ml. de Agua y 50 ml. de Dioxano, el volumen de Dioxano se toma con una pipeta volumétrica colocándose en un matraz volumétrico de 200 ml. y el volumen restante se afora con agua.

- 10) Medio Agua-Dioxano (50:50).- Para preparar 200 ml. de este medio no acuoso se necesitan 100 ml. de Agua y 100 ml. de Dioxano, el volumen de Dioxano se toma con una pipeta volumétrica colocándose en un matraz volumétrico de 200 ml. y el volumen restante se afora con agua.
- 11) Medio Agua-Dioxano (25:75).- Para preparar 200 ml. de este medio no acuoso se necesitan 50 ml. de Agua y 150 ml. de Dioxano, el volumen de Dioxano se toma con una pipeta volumétrica colocándose en un matraz volumétrico de 200 ml. y el volumen restante se afora con agua.
- 12) Tanto el Nitrato de Plata como el Cloruro de Sodio se preparan en cada uno de los medios propuestos para cada una de las concentraciones establecidas.

Características del 1,4-Dioxano.

El 1,4-Dietilén dióxido $C_4H_8O_2$, mejor conocido como Dioxano, tiene un peso molecular de 88.10 con un porcentaje de C del 54.53%, H 9.15%, O 36.32%. Se obtiene a partir de la reacción del etilenglicol con el ácido sulfúrico. Es un líquido inflamable, presenta un agradable olor el cual no es muy fuerte, sus vapores son dañinos. Punto de fusión 11.80°C. Punto de ebullición a 760 mmHg 101.1°C. presenta una constante crioscópica de 4.83. Calor de combustión 581 kcal/mol. Calor de fusión 2.98 kcal/mol. Calor específico a 20°C 0.0370 kcal/mol°C. Viscosidad a 25°C 0.0120 poise. Temperatura crítica 312°C. Presión crítica 50.7 atm. Presenta un momento dipolar de cero. Es soluble en agua y con los solventes orgánicos más comunes. Tiende a formar peróxidos explosivos especialmente cuando se encuentra anhidro. Su uso más común es como solvente del acetato de celulosa, etil-celulosa, bencil-celulosa, resinas, aceites, ceras y muchos otros compuestos orgánicos e inorgánicos. Puede causar depresión; necrosis o gangrena en el hígado y los riñones; puede ser irritante para la piel, pulmones y las membranas mucosas.

Se realizaron las valoraciones mediante las técnicas analíticas establecidas, las cuales son: Turbidimetría, Conductimetría y Potenciometría. cabe aclarar que las reacciones de valoración a seguir son las siguientes:

- Reacciones de Valoración a realizar mediante cada una de las tres técnicas analíticas.
- 1) Valoración de 25 ml. de Nitrato de Plata 10^{-3} , 10^{-4} y 10^{-5} M mediante Cloruro de Sodio 5×10^{-3} , 5×10^{-4} y 5×10^{-5} M, respectivamente en medio acuoso.

- 2) Valoración de 25 ml. de Nitrato de Plata 10^{-3} , 10^{-4} y 10^{-5} M mediante Cloruro de Sodio 5×10^{-3} , 5×10^{-4} y 5×10^{-5} M, respectivamente en Agua-Dioxano (75:25).
- 3) Valoración de 25 ml. de Nitrato de Plata 10^{-3} , 10^{-4} y 10^{-5} M mediante Cloruro de Sodio 5×10^{-3} , 5×10^{-4} y 5×10^{-5} M, respectivamente en Agua-Dioxano (50:50).
- 4) Valoración de 25 ml. de Nitrato de Plata 10^{-3} , 10^{-4} y 10^{-5} M mediante Cloruro de Sodio 5×10^{-3} , 5×10^{-4} y 5×10^{-5} M, respectivamente en Agua-Dioxano (25:75).
- 5) Valoración de 25 ml. de Cloruro de Sodio 10^{-3} , 10^{-4} y 10^{-5} M mediante Nitrato de Plata 5×10^{-3} , 5×10^{-4} y 5×10^{-5} M, respectivamente en medio acuoso.
- 6) Valoración de 25 ml. de Cloruro de Sodio 10^{-3} , 10^{-4} y 10^{-5} M mediante Nitrato de Plata 5×10^{-3} , 5×10^{-4} y 5×10^{-5} M, respectivamente en Agua-Dioxano (75:25).
- 7) Valoración de 25 ml. de Cloruro de Sodio 10^{-3} , 10^{-4} y 10^{-5} M mediante Nitrato de Plata 5×10^{-3} , 5×10^{-4} y 5×10^{-5} M, respectivamente en Agua-Dioxano (50:50).
- 8) Valoración de 25 ml. de Cloruro de Sodio 10^{-3} , 10^{-4} y 10^{-5} M mediante Nitrato de Plata 5×10^{-3} , 5×10^{-4} y 5×10^{-5} M, respectivamente en Agua-Dioxano (25:75).

Una vez establecidos los pasos generales a realizar, a continuación se presenta como se siguieron dichas valoraciones mediante cada una de las técnicas propuestas.

4.1 TURBIDIMETRIA.

Las condiciones de experimentación bajo las cuales se desarrollaron las reacciones de valoración en esta técnica son las siguientes:

- 1) Se realizaron a temperatura ambiente.
- 2) El tiempo de agitación magnética establecido para lograr un mejor equilibrio en cada adición de titulante fue de 1 minuto, se procuró que la agitación fuera rápida y constante.
- 3) Cerca del punto de equivalencia se agregaron dos veces por arriba y dos por debajo de dicho punto 0.5 ml. del reactivo titulante, las demás adiciones fueron de 1 ml.
- 4) La celda a utilizar era de 25 ml., por lo que la adición de titulante se realizaba en un vaso de precipitados y después se trasladaba un cierto volumen a la celda.
- 5) La calibración del aparato se realizó mediante una solución estándar, la cual presentaba cierto valor de turbidez. Cabe mencionar que el aparato presenta 5 escalas

de turbidez para las cuales se tienen diferentes soluciones estándar para realizar la calibración.

6) Las escalas que presenta el aparato son: 0-0.2, 0-1.0, 0-10, 0-100 y 0-1000 NTU, conforme aumenta o disminuye la turbidez se calibra el aparato para poder así leer en la escala correspondiente el valor de turbidez. El aparato utilizado es un turbidímetro marca Hach modelo 2100A.

En esta técnica como su nombre lo propone, se utilizó un turbidímetro para seguir las reacciones de valoración, el turbidímetro utilizado tiene un ángulo de detección de 180° , como sabemos este ángulo es sensible tanto a la concentración como a las variaciones en el tamaño de partícula, en nuestro caso son muy importantes las variaciones en el tamaño de partícula, debido a que el medio no acuoso en el cual se desarrollaron las valoraciones, la formación de partículas es casi nula.

El aparato utilizado mide las NTU de la solución; al realizar la reacción de valoración, se añadía cierto volumen de titulante a la alícuota de 25 ml., conforme se añadía el titulante la turbidez presentaba diferentes valores, dicha turbidez era detectada por el aparato.

Las titulaciones turbidimétricas son menos precisas que otras debido a que la detección del punto final depende del tamaño de las partículas, que no es muy reproducible. Sin embargo, se tiene una buena sensibilidad.

A continuación se muestra el diagrama de un turbidímetro.



4.2 CONDUCTIMETRIA.

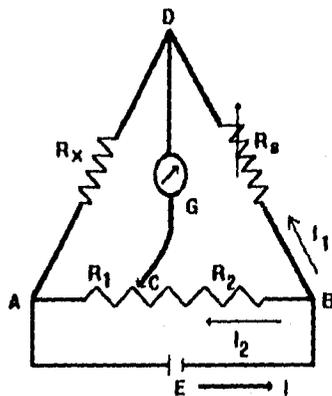
Las condiciones de experimentación bajo las cuales se desarrollaron las reacciones de valoración en esta técnica analítica son las siguientes:

- 1) Se realizaron a temperatura ambiente.
- 2) El tiempo de agitación magnética establecido para lograr un mejor equilibrio en cada adición de titulante fue de 1 minuto, se procuró que la agitación fuera rápida y constante.
- 3) Cerca del punto de equivalencia se agregaron dos veces por arriba y dos por debajo de dicho punto 0.5 ml. del reactivo titulante, las demás adiciones fueron de 1 ml.
- 4) La constante de la celda de medición es de 0.98 cm.
- 5) La escala que generalmente se manejó en el aparato fue de 0-2 mS.
- 6) La calibración del aparato utilizado se realizó mediante una solución de KCl 0.001M en etanol, la cual presentaba un valor de $c=1.332 \text{ mS/cm}$, o bien $s=1.332 \text{ mS}$.

Para llevar a cabo las reacciones de valoración mediante esta técnica se utilizó un conductímetro marca Tacussel modelo CDRU62, para medir la conductancia y seguir la reacción de valoración. La reacción de valoración consiste en ir siguiendo el cambio de conductancia que presenta la solución al ir agregando el reactivo titulante. En las mediciones conductimétricas se necesita una celda de conductancia, las celdas son de diferentes tipos y formas, según el fin y seguridad exigida. Se construyen de vidrio, con electrodos de platino o de oro.

Para eliminar las imperfecciones de la corriente y otros efectos en los electrodos, se recubren electrolíticamente con una ligera capa de platino finamente dividido.

Cuando decimos en conductimetría que medimos el valor de conductancia, nos referimos a la conductancia específica del electrolito, la cual a su vez involucra una medición de la resistencia de la solución. Al medir resistencias de las soluciones electrolíticas se emplea el método del puente de Wheatstone, cuyo diagrama esquemático se representa a continuación:



Principio de corriente directa del puente de Wheatstone.

La resistencia desconocida R_x , que se busca, se coloca en una rama del puente, y una resistencia variable conocida R_s , en la otra. AB es un alambre uniforme de deslizamiento sobre el que se mueve el punto de contacto C. Para balancear el puente se mueve el cursor a lo largo de esta resistencia hasta que no haya paso a la corriente de la batería a través del galvanómetro G. Al alcanzar esta situación se leen los valores de las resistencias R_s , la que corresponde desde A a C, R_1 y R_2 que corresponde a CB, con lo cual se calcula el valor R_x .

Al hacer uso del conductímetro, lo que medimos es el valor de la resistencia R_x , y el aparato determina el valor de la conductancia logrando así una lectura directa, sin necesidad de hacer ninguna transformación. Cabe mencionar que al hacer uso de esta técnica no es posible utilizar corriente directa, puesto que la misma originaría electrólisis y cambios de concentración en los electrodos.

4.3 POTENCIOMETRIA.

Las condiciones de experimentación bajo las cuales se desarrollaron las reacciones de valoración en esta técnica analítica son las siguientes:

- 1) Se realizaron a temperatura ambiente.

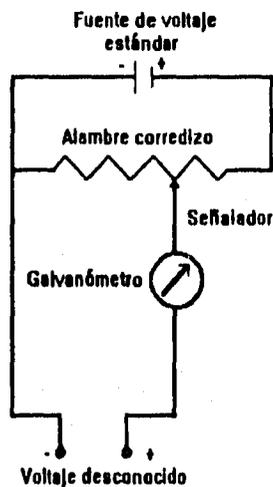
2) El tiempo de agitación magnética establecido para lograr un mejor equilibrio en cada adición de titulante fue de 1 minuto, se procuró que la agitación fuera rápida y constante.

3) Cerca del punto de equivalencia se agregaron dos veces por arriba y dos por debajo de dicho punto 0.5 ml. del reactivo titulante, las demás adiciones fueron de 1 ml.

4) El electrolito soporte utilizado fue KNO_3 , a una concentración de 0.1M.

5) La calibración del aparato utilizado, el cual es un potenciómetro, se realizó mediante el corto circuito del sistema para tener así una $i=0$.

El potenciómetro utilizado en esta técnica es marca Metrohm modelo 620, un potenciómetro se emplea para realizar mediciones de circuitos de baja resistencia. A continuación se representa esquemáticamente el funcionamiento del potenciómetro.



Fundamento del funcionamiento de un potenciómetro.

El potenciómetro consta de una fuente de voltaje conocido, conectada a una resistencia deslizable (resistencia variable). Ajustando los puntos en la resistencia variable, se opone una fracción conocida del voltaje estándar contra el voltaje desconocido. Cuando se igualan los dos voltajes no hay flujo de corriente a través del galvanómetro conectado entre las dos fuentes de voltaje, y puede leerse el voltaje desconocido según

la posición de la resistencia variable. La sensibilidad del potenciómetro depende de la sensibilidad del galvanómetro y de la resistencia de la celda.

Para realizar las mediciones del potencial mediante el potenciómetro, se necesitan un par de electrodos, los cuales se conectan al aparato y un par de celdas, en una de las celdas está contenido el electrolito soporte, y la otra celda contiene la solución que va a ser titulada. Uno de los electrodos es un electrodo de referencia el cual va sumergido en la celda que contiene el electrolito soporte, en nuestro caso el electrodo de referencia es el ESC (Electrodo Saturado de Calomel); el otro electrodo es el electrodo indicador el cual va sumergido en la celda que contiene el analito a titular, el electrodo indicador en nuestro caso es simplemente un alambre de plata, formando así el par $\text{AgCl}/\text{Ag}^{\circ}$ (hasta que comienza la titulación).

CAPITULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este capítulo se muestran en forma de curvas los resultados experimentales obtenidos en cada una de las valoraciones realizadas en los diferentes medios, y se comparan las diferentes técnicas utilizadas para inferir cual de ellas es la mejor para seguir dichas valoraciones. Cabe mencionar que solamente se mostrarán los resultados experimentales más relevantes para fines de la tesis, ya que llevaría mucho tiempo y espacio exponer todos y cada uno de los resultados obtenidos, cayendo en algunos casos en repeticiones.

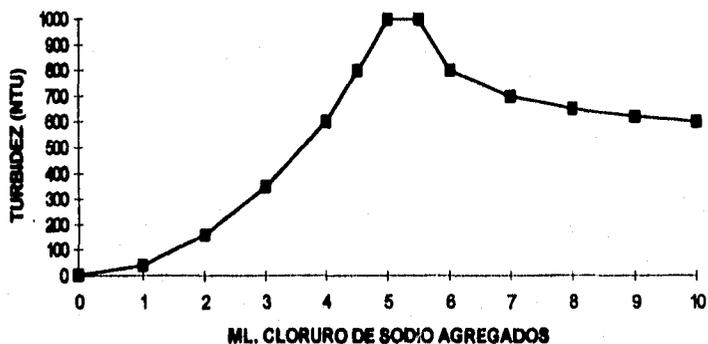
Tanto las condiciones experimentales como los aparatos que se utilizaron, se expusieron en el capítulo anterior, por lo que en este capítulo sólo se indicarán las alícuotas de analito tomadas y la cantidad de reactivo titulante necesario para llevar a cabo las valoraciones.

5.1 TURBIDIMETRIA.

Mediante esta técnica se realizaron las valoraciones de Nitrato de Plata mediante Cloruro de Sodio y viceversa, solamente se mostrarán las curvas obtenidas para la concentración de $10^{-3}M$, ya que en dichas curvas se aprecia mejor el efecto del disolvente.

A continuación se muestran las curvas de valoración de 25 ml de Nitrato de Plata $10^{-3}M$ mediante Cloruro de Sodio $5 \times 10^{-3}M$, para los diferentes medios Agua-Dioxano.

MEDIO: ACUOSO



Puntos graficados:

Volumen agregado de NaCl (ml)	Turbidez (NTU)
0.0	1.3
1.0	40
2.0	160
3.0	350
4.0	600
4.5	800
5.0	1000
5.5	1000
6.0	800
7.0	700
8.0	650
9.0	620
10.0	600

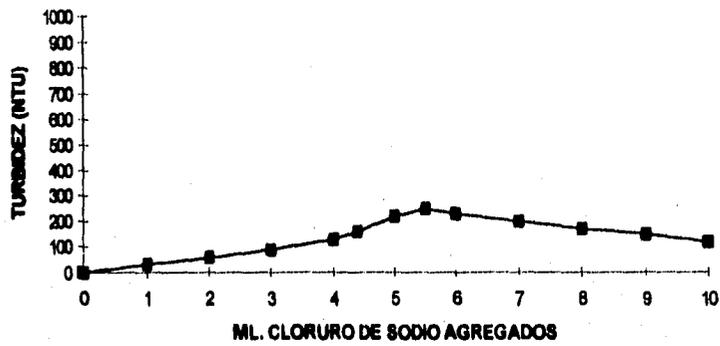
MEDIO: AGUA-DIOXANO (75:25)



Puntos graficados:

Volumen agregado de NaCl (ml)	Turbidez (NTU)
0.0	2.0
1.0	12
2.0	30
3.0	64
4.0	200
4.5	360
5.0	980
5.5	600
6.0	550
7.0	500
8.0	470
9.0	450
10.0	430

MEDIO: AGUA-DIOXANO (50:50)

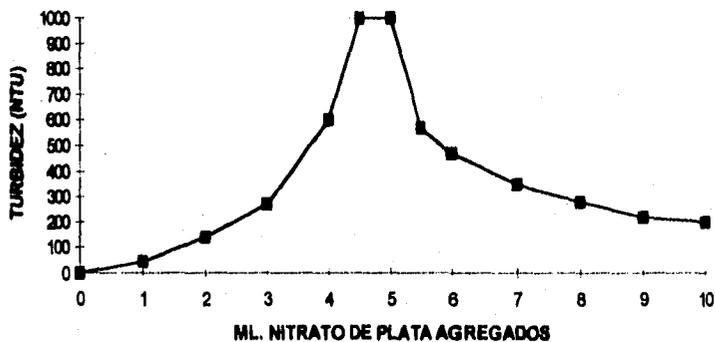


Puntos graficados:

Volumen agregado de NaCl (ml)	Turbidez (NTU)
0.0	0.5
1.0	33
2.0	58
3.0	88
4.0	130
4.5	160
5.0	220
5.5	250
6.0	230
7.0	200
8.0	170
9.0	150
10.0	120

En seguida se muestran las curvas de valoración de 25 ml de Cloruro de Sodio 10^{-3} M mediante Nitrato de Plata 5×10^{-3} M, para los diferentes medios Agua-Dioxano.

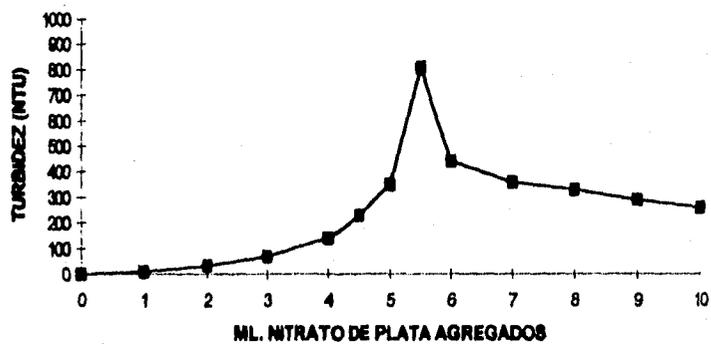
MEDIO: ACUOSO



Puntos graficados:

Volumen agregado de AgNO ₃ (ml)	Turbidez (NTU)
0.0	0.3
1.0	45
2.0	140
3.0	270
4.0	600
4.5	1000
5.0	1000
5.5	570
6.0	470
7.0	350
8.0	280
9.0	220
10.0	200

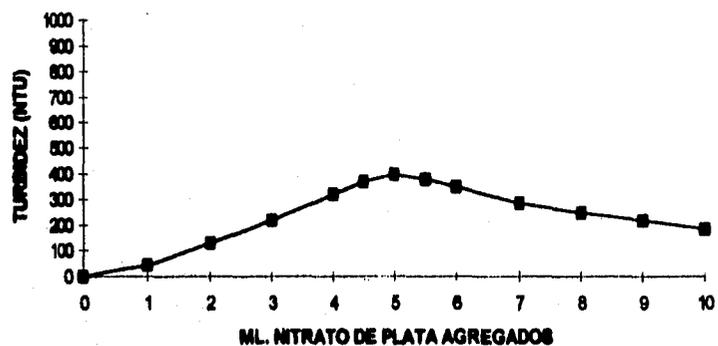
MEDIO: AGUA-DIOXANO (75:25)



Puntos graficados:

Volumen agregado de AgNO ₃ (ml)	Turbidez (NTU)
0.0	1.0
1.0	10
2.0	32
3.0	70
4.0	140
4.5	230
5.0	350
5.5	810
6.0	440
7.0	360
8.0	330
9.0	290
10.0	260

MEDIO: AGUA-DIOXANO (50:50)



Puntos graficados:

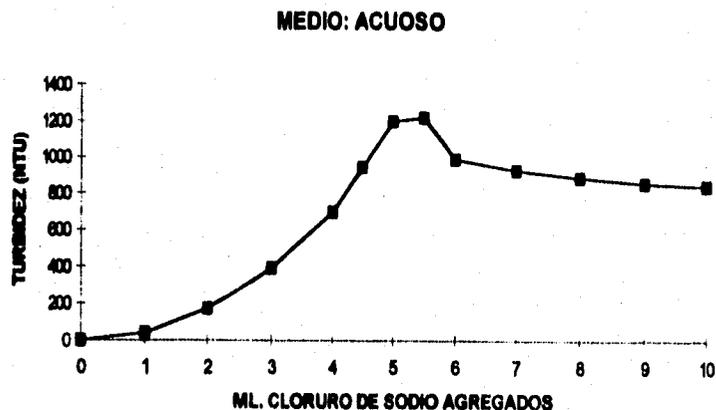
Volumen agregado de AgNO ₃ (ml)	Turbidez (NTU)
0.0	0.5
1.0	45
2.0	130
3.0	220
4.0	320
4.5	370
5.0	400
5.5	380
6.0	360
7.0	285
8.0	250
9.0	220
10.0	185

Como podemos observar, esta técnica no es muy adecuada para seguir las curvas de valoración, debido a que, conforme se incrementa la cantidad del 1,4-Dioxano la turbidez decrece, esto es debido a que la formación del precipitado es menor. Es por esto mismo que para el medio Agua-Dioxano (25:75) en el cual no se forma precipitado alguno, no se presenta su gráfica en ninguno de los dos casos.

Si bien, de acuerdo a la teoría, la turbidez antes del punto de equivalencia debe ir aumentando y después del punto de equivalencia debe permanecer constante, se observa experimentalmente que ésta va decayendo, esto se puede deber a la dilución que se va teniendo debido a la adición de reactivo titulante. En todos los casos se pueden corregir las lecturas por este efecto de dilución. Para hacer la corrección por efecto de dilución hacemos uso de la siguiente ecuación:

$$\text{Turbidimetría corregida} = (\text{Volumen total} / \text{Volumen inicial}) (\text{turbidimetría observada})$$

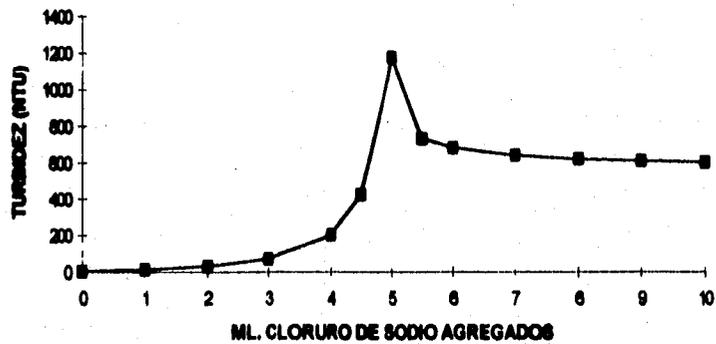
A continuación se muestran las curvas de valoración de 25 ml de Nitrato de Plata 10^{-3}M mediante Cloruro de Sodio $5 \times 10^{-3}\text{M}$ corregidas por dilución, para los diferentes medios Agua-Dioxano.



Puntos graficados:

Volumen agregado de NaCl (ml)	Turbidez (NTU)
0.0	1.30
1.0	41.60
2.0	172.8
3.0	392.0
4.0	696.0
4.6	944.0
5.0	1200
5.6	1220
6.0	990.0
7.0	928.4
8.0	886.0
9.0	856.8
10.0	840.0

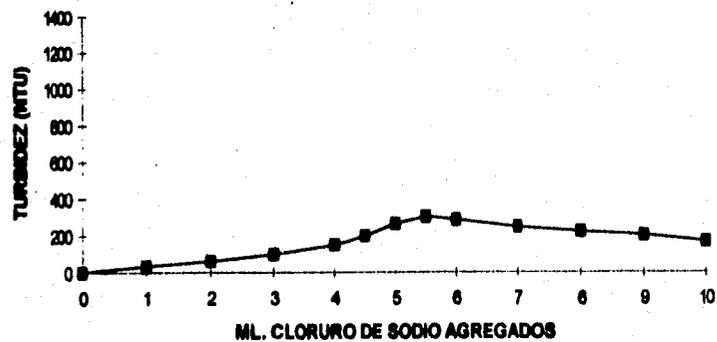
MEDIO: AGUA-DIOXANO (75:25)



Puntos graficados:

Volumen agregado NaCl (ml)	Turbidez (NTU)
0.0	2.00
1.0	12.50
2.0	32.40
3.0	71.70
4.0	202.4
4.5	424.8
5.0	1178
5.5	732.0
6.0	682.0
7.0	640.0
8.0	620.4
9.0	612.0
10.0	602.0

MEDIO: AGUA-DIOXANO (50:50)

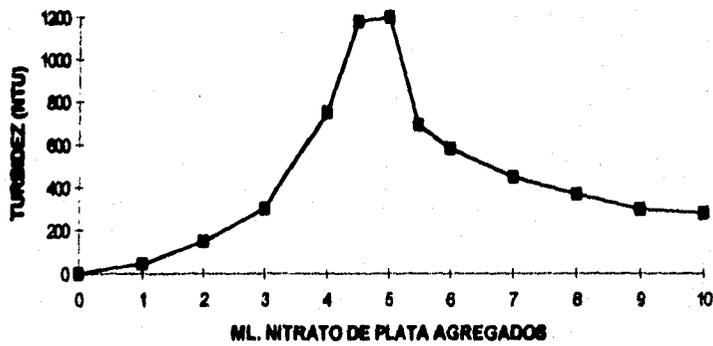


Puntos graficados:

Volumen agregado de NaCl (ml)	Turbidez (NTU)
0.0	0.60
1.0	34.30
2.0	62.60
3.0	48.60
4.0	160.8
4.5	200.8
5.0	264.0
6.5	305.0
6.0	285.2
7.0	248.8
8.0	224.4
9.0	205.0
10.0	168.0

En seguida se muestran las curvas de valoración de 25 ml de Cloruro de Sodio 10^{-3} M mediante Nitrato de Plata 5×10^{-3} M corregidas por dilución, para los diferentes medios Agua-Dioxano.

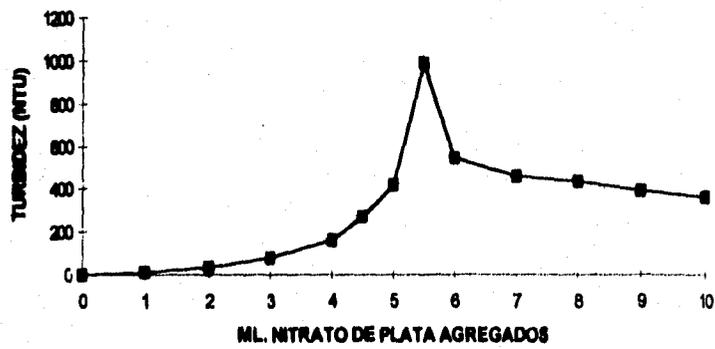
MEDIO: ACUOSO



Puntos graficados:

Volumen agregado de AgNO ₃ (ml)	Turbidez (NTU)
0.0	0.30
1.0	46.80
2.0	151.2
3.0	302.4
4.0	754.0
4.5	1180
5.0	1200
5.5	695.4
6.0	582.8
7.0	448.0
8.0	369.6
9.0	299.2
10.0	280.0

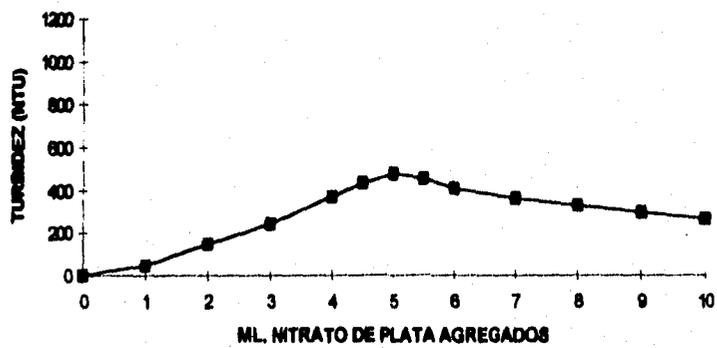
MEDIO: AGUA-DIOXANO (75:25)



Puntos graficados:

Volumen agregado de AgNO ₃ (ml)	Turbidez (NTU)
0.0	0.60
1.0	10.40
2.0	34.60
3.0	78.40
4.0	182.4
4.5	271.4
5.0	420.0
5.5	688.2
6.0	545.6
7.0	480.6
8.0	435.6
9.0	394.4
10.0	364.0

MEDIO: AGUA-DIOXANO (50:50)



Puntos graficados:

Volumen agregado de AgNO ₃ (ml)	Turbidez (NTU)
0.0	0.50
1.0	46.80
2.0	150.8
3.0	246.4
4.0	371.2
4.5	436.5
5.0	480.0
5.5	457.0
6.0	410.4
7.0	384.8
8.0	330.0
9.0	299.2
10.0	269.0

Como podemos observar las curvas corregidas por dilución no difieren en mucho de las gráficas que no fueron corregidas por este factor. Tratando de explicar este fenómeno, podemos decir que existen dos casos límites para una titulación turbidimétrica, dichos casos corresponden a un tamaño constante o a un número constante de partículas en suspensión durante la titulación, sin la presencia de floculación o crecimiento de las partículas en los periodos comprendidos entre las adiciones sucesivas de titulante.

Si el tamaño de partícula permanece constante después de la primera adición, el número de partículas se incrementaría linealmente con la adición del titulante hasta el punto de equivalencia. Para soluciones diluidas, la turbidez y la intensidad del haz son proporcionales al número de partículas y es evidente que una gráfica de turbidez o de intensidad del haz *versus* cantidad de titulante añadida consistiría en una línea recta, la cual se intersectaría con una línea horizontal en el punto de equivalencia.

En el otro extremo, si el número de partículas permanece constante después de la primera adición, el tamaño de partícula necesariamente se incrementaría con adiciones posteriores hasta el punto de equivalencia. En este caso las variaciones de turbidez y de la intensidad del haz durante la titulación no son obvias en su totalidad, excepto en el caso especial de pequeñas partículas.

En las titulaciones realizadas, en algunas de las cuales no se asume un crecimiento de las partículas o la presencia de la floculación conforme se incrementan las adiciones de titulante, el comportamiento se encuentra dentro de estos dos extremos, pero en prácticamente todos los casos se acercan más al segundo extremo. Las curvas de titulación en este segundo extremo tendrían que ser calculadas basadas en este caso. Se asumiría una suspensión monodispersa, y tendríamos que considerar los efectos de heterodispersidad, así como el efecto del crecimiento de las partículas o la floculación según sea el caso. En muchos casos podríamos hacer un control de dichos factores que intervienen en la titulación.

Cabe mencionar que en la formación de las suspensiones, para los haluros de plata se ha establecido que la supersaturación se alcanza rápidamente aun para soluciones de reactivos muy diluidas, pero el crecimiento de las partículas continúa por un tiempo razonable hasta que prácticamente se ha alcanzado un tamaño de partícula constante.

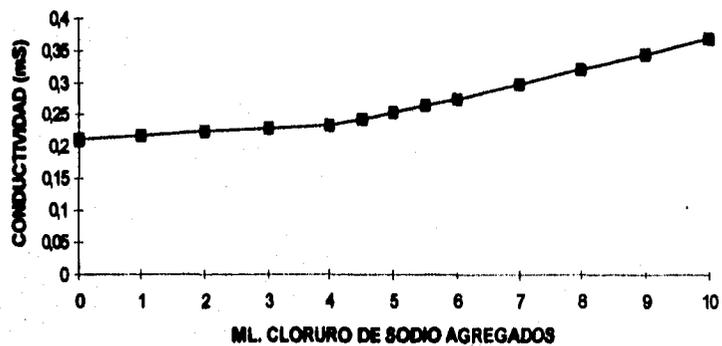
En el caso de nuestras titulaciones, en el medio acuoso para ambos casos, se presenta el efecto de floculación y entonces podemos justificar el comportamiento de las curvas de titulación. Conforme se aumenta la cantidad presente del 1,4-Dioxano, se sigue observando el efecto de la floculación aunque en menor grado, debido a que la presencia del precipitado es cada vez menor.

5.2 CONDUCTIMETRIA.

Al igual que en la técnica anterior se realizaron las valoraciones de Nitrato de Plata mediante Cloruro de Sodio y viceversa, solamente se mostrarán las gráficas obtenidas para la concentración 10^{-3} M ya que en dichas gráficas se aprecia mejor el efecto del disolvente.

A continuación se muestran las curvas de valoración de 25 ml de Nitrato de Plata 10^{-3} M mediante Cloruro de Sodio 5×10^{-3} M, para los diferentes medios Agua-Dioxano. Todas las curvas que a continuación se muestran están corregidas por efecto de dilución mediante la fórmula presentada en la técnica anterior.

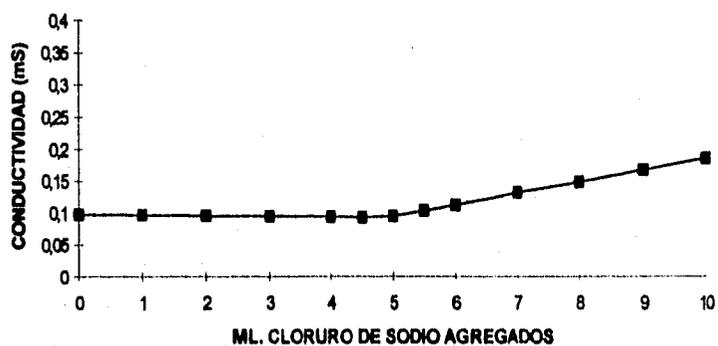
MEDIO: ACUOSO



Puntos graficados:

Volumen agregado de NaCl (ml)	Conductividad (mS)
0.0	0.211
1.0	0.216
2.0	0.223
3.0	0.226
4.0	0.233
4.5	0.242
5.0	0.253
5.5	0.265
6.0	0.275
7.0	0.299
8.0	0.322
9.0	0.345
10.0	0.369

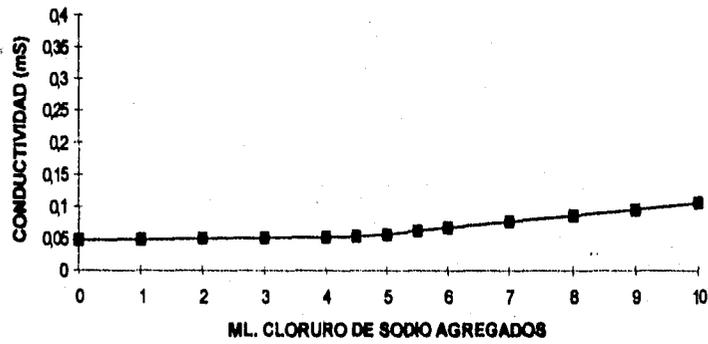
MEDIO: AGUA-DIOXANO (75:25)



Puntos graficados:

Volumen agregado de NaCl (ml)	Conductividad (mS)
0.0	0.098
1.0	0.097
2.0	0.096
3.0	0.095
4.0	0.094
4.5	0.093
5.0	0.095
5.5	0.104
6.0	0.113
7.0	0.133
8.0	0.149
9.0	0.168
10.0	0.186

MEDIO: AGUA-DIOXANO (50:50)

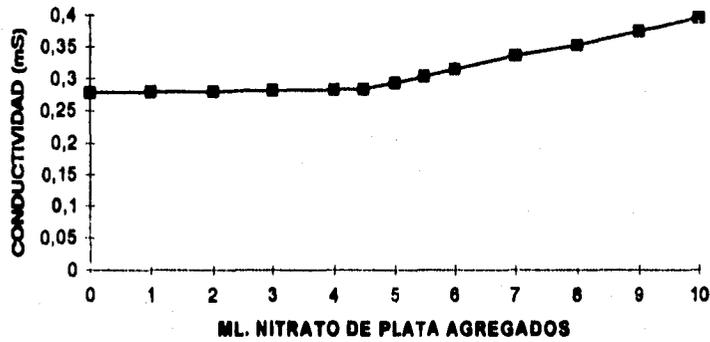


Puntos graficados:

Volumen agregado de NaCl (ml)	Conductividad (mS)
0.0	0.047
1.0	0.048
2.0	0.050
3.0	0.051
4.0	0.052
4.5	0.053
5.0	0.056
5.5	0.062
6.0	0.067
7.0	0.077
8.0	0.086
9.0	0.095
10.0	0.105

En seguida se muestran las curvas de valoración de 25 ml de Cloruro de Sodio 10^{-3} M mediante Nitrato de Plata 5×10^{-3} M, para los diferentes medios Agua-Dioxano. Al igual que las curvas anteriores, las curvas que a continuación se presentan están corregidas por dilución.

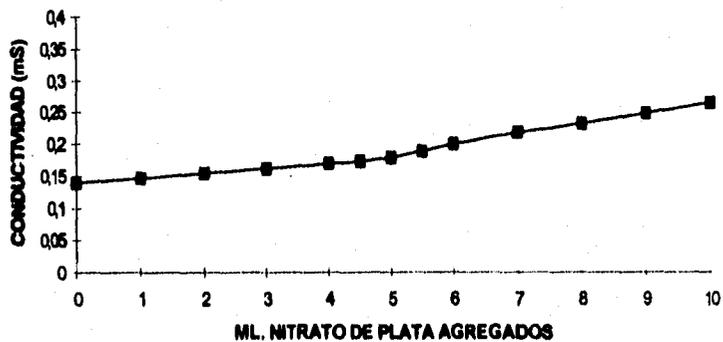
MEDIO: ACUOSO



Puntos graficados:

Volumen agregado de AgNO ₃ (ml)	Conductividad (mS)
0.0	0.279
1.0	0.280
2.0	0.281
3.0	0.282
4.0	0.283
4.5	0.284
5.0	0.294
5.5	0.304
6.0	0.315
7.0	0.337
8.0	0.353
9.0	0.375
10.0	0.396

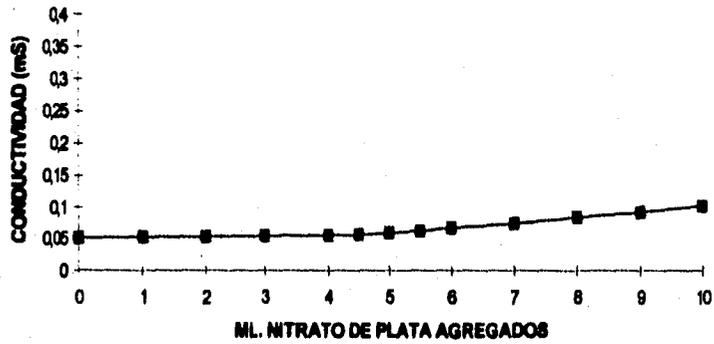
MEDIO: AGUA-DIOXANO (75:25)



Puntos graficados:

Volumen agregado de AgNO ₃ (ml)	Conductividad (mS)
0.0	0.140
1.0	0.147
2.0	0.155
3.0	0.162
4.0	0.169
4.5	0.172
5.0	0.178
5.5	0.188
6.0	0.199
7.0	0.218
8.0	0.232
9.0	0.247
10.0	0.264

MEDIO: AGUA-DIOXANO (50:50)



Puntos graficados:

Volumen agregado de AgNO ₃ (ml)	Conductividad (mS)
0.0	0.051
1.0	0.052
2.0	0.053
3.0	0.054
4.0	0.055
4.5	0.056
5.0	0.059
5.5	0.062
6.0	0.067
7.0	0.074
8.0	0.084
9.0	0.092
10.0	0.101

En la conductimetría de las soluciones reales, existen interacciones entre los iones que dependen de la carga y de la concentración de los mismos en la solución, la conductividad medida puede desviarse de la real debido a la presencia de otros iones que interfieran en la medición.

Entonces, para determinar la conductividad de una solución, si hay una fuerte concentración de iones extraños en la disolución, la conductividad se altera de manera diversa y sus variaciones relativas durante el curso de la titulación son también diversas. Por lo que podemos esperar que la conductividad medida por los aparatos comúnmente usados presente un error del 0.5%, si las variaciones debidas a la valoración no son del mismo orden de magnitud, la valoración es entonces imprecisa o imposible.

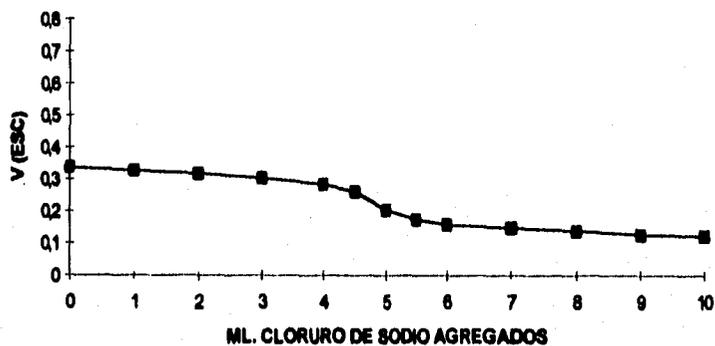
Una vez más como podemos observar, esta técnica no es adecuada para seguir las curvas de valoración, debido a que, conforme aumenta la proporción de Dioxano, la formación del precipitado es menor, debido a que el disolvente es menos conductor y también menos disociante, debido a la baja constante dieléctrica del dioxano, con lo cual la presencia de pares iónicos formados en las mezclas agua-dioxano es mayor.

5.3 POTENCIOMETRIA.

Se realizaron las valoraciones de Nitrato de Plata mediante Cloruro de Sodio y viceversa, solamente se mostrarán las gráficas obtenidas para la concentración $10^{-3}M$ ya que en dichas gráficas se aprecia mejor el efecto del disolvente. En esta técnica en especial, podemos tomar la primera derivada de las gráficas originales para poder observar mejor el punto de equivalencia; por lo que, cada gráfica va acompañada de su primera derivada. Todas las gráficas que a continuación se muestran están corregidas por efecto de dilución mediante la fórmula presentada en la sección 5.1. Cabe aclarar que las valoraciones en un medio del 100% de Dioxano no fueron posibles realizarlas ya que las sales utilizadas presentan problemas de solubilidad en este medio.

A continuación se muestran las curvas de valoración de 25 ml de Nitrato de Plata $10^{-3}M$ mediante Cloruro de Sodio $5 \times 10^{-3}M$, para los diferentes medios Agua-Dioxano.

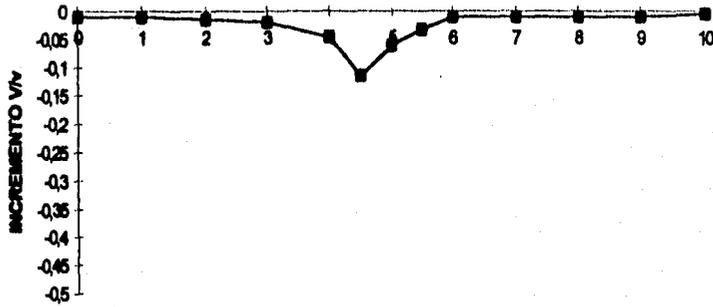
MEDIO: ACUOSO



Puntos graficados:

Volumen agregado de NaCl (ml)	V (ESC)
0.0	0.337
1.0	0.327
2.0	0.317
3.0	0.303
4.0	0.283
4.5	0.260
5.0	0.203
5.5	0.173
6.0	0.167
7.0	0.147
8.0	0.137
9.0	0.127
10.0	0.123

PRIMERA DERIVADA MEDIO: ACUOSO

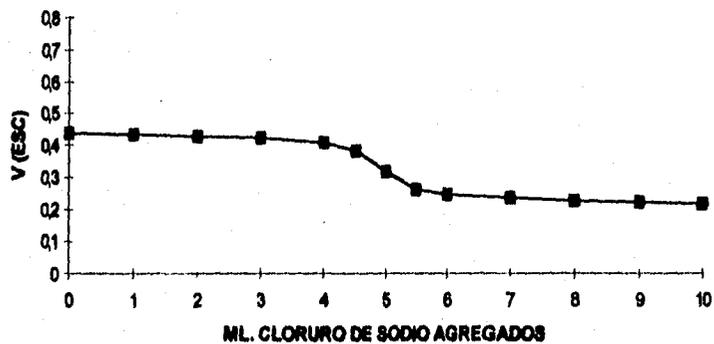


ML. CLORURO DE SODIO AGREGADOS

Puntos graficados:

Volumen agregado de NaCl	Incremento V/v
0.0	-0.010
1.0	-0.010
2.0	-0.014
3.0	-0.020
4.0	-0.046
4.5	-0.114
5.0	-0.060
5.5	-0.032
6.0	-0.010
7.0	-0.010
8.0	-0.010
9.0	-0.010
10.0	-0.004

MEDIO: AGUA-DIOXANO (75:25)



Puntos graficados:

Volumen agregado de NaCl (ml)	V (ESC)
0.0	0.437
1.0	0.433
2.0	0.427
3.0	0.423
4.0	0.407
4.5	0.383
5.0	0.317
5.5	0.263
6.0	0.247
7.0	0.237
8.0	0.227
9.0	0.223
10.0	0.217

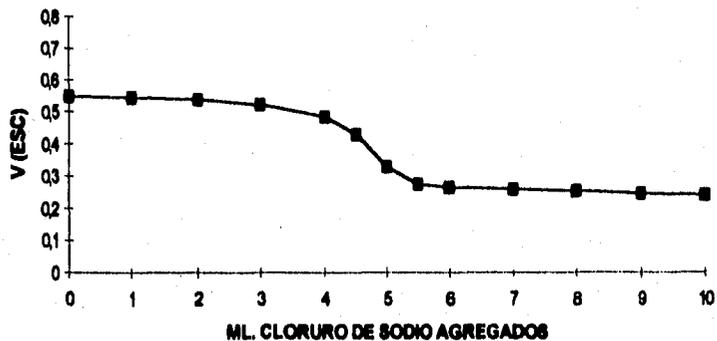
PRIMERA DERIVADA MEDIO: AGUA-DIOXANO (75:25)



Puntos graficados:

Volumen agregado de NaCl (ml)	IncrementoV/v
0.0	-0.004
1.0	-0.006
2.0	-0.004
3.0	-0.016
4.0	-0.048
4.5	-0.232
5.0	-0.032
5.5	-0.010
6.0	-0.010
7.0	-0.004
8.0	-0.004
9.0	-0.006
10.0	-0.006

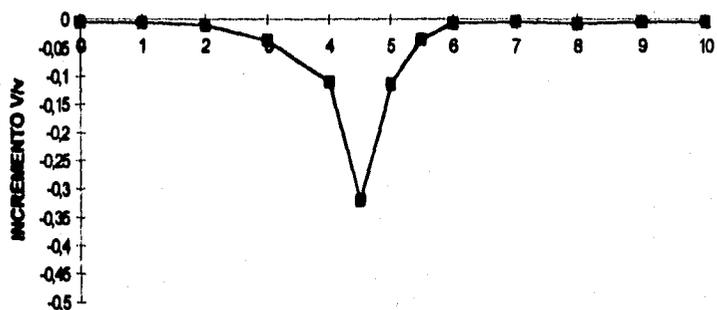
MEDO: AGUA-DIOXANO (50:50)



Puntos graficados:

Volumen agregado de NaCl (ml)	V (ESC)
0.0	0.547
1.0	0.543
2.0	0.537
3.0	0.523
4.0	0.485
4.5	0.430
5.0	0.330
5.5	0.273
6.0	0.265
7.0	0.258
8.0	0.253
9.0	0.245
10.0	0.240

PRIMERA DERIVADA MEDIO: AGUA-DIOXANO (50:50)



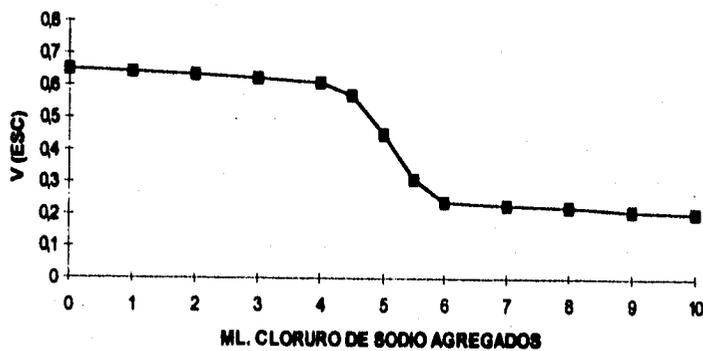
ML. CLORURO DE SODIO AGREGADOS

Puntos graficados:

Volumen agregado de NaCl (ml)	Incremento V/v
0.0	-0.004
1.0	-0.006
2.0	-0.010
3.0	-0.038
4.0	-0.110
4.5	-0.320
5.0	-0.114
5.5	-0.036
6.0	-0.007
7.0	-0.005
8.0	-0.008
9.0	-0.005
10.0	-0.006

ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

MEDIO: AGUA-DIOXANO (25:75)



Puntos graficados:

Volumen agregado de NaCl (ml)	V (ESC)
0.0	0.650
1.0	0.643
2.0	0.635
3.0	0.623
4.0	0.609
4.6	0.570
5.0	0.450
5.5	0.310
6.0	0.239
7.0	0.230
8.0	0.225
9.0	0.213
10.0	0.207

PRIMERA DERIVADA MEDIO: AGUA-DIOXANO (25:75)

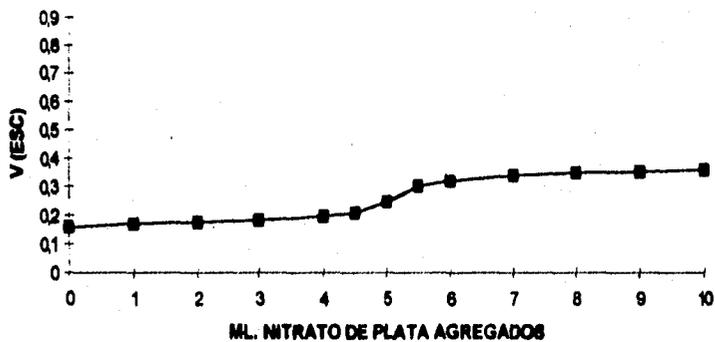


Puntos graficados:

Volumen agregado de NaCl (ml)	Incremento V/v
0.0	-0.007
1.0	-0.008
2.0	-0.010
3.0	-0.014
4.0	-0.078
4.5	-0.240
5.0	-0.480
5.5	-0.142
6.0	-0.009
7.0	-0.006
8.0	-0.006
9.0	-0.005
10.0	-0.005

En seguida se muestran las curvas de valoración de 25 ml de Cloruro de Sodio 10^{-3} M mediante Nitrato de Plata 5×10^{-3} M, para los diferentes medios Agua-Dioxano.

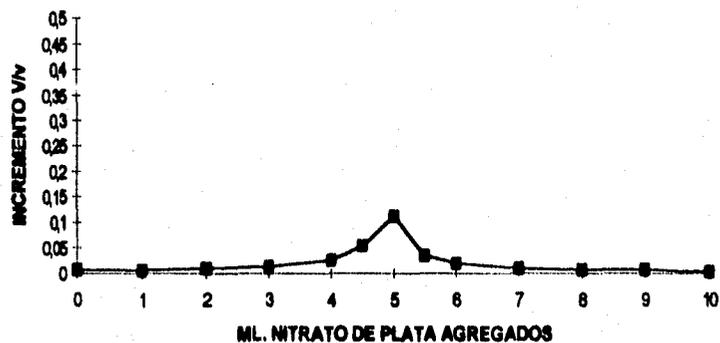
MEDIO: ACUOSO



Puntos graficados:

Volumen agregado de AgNO ₃ (ml)	V (ESC)
0.0	0.160
1.0	0.170
2.0	0.177
3.0	0.183
4.0	0.197
4.5	0.210
5.0	0.247
5.5	0.303
6.0	0.320
7.0	0.340
8.0	0.360
9.0	0.363
10.0	0.360

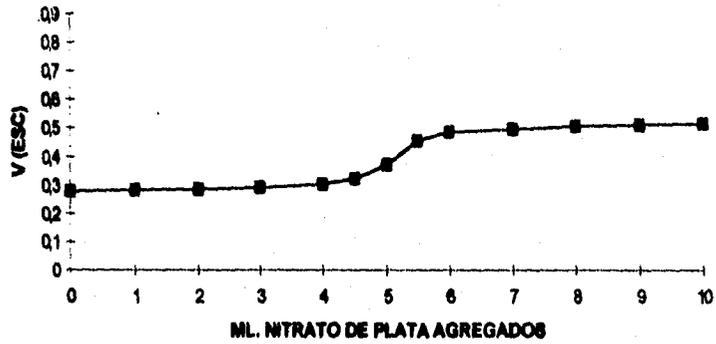
PRIMERA DERIVADA MEDIO: ACUOSO



Puntos graficados:

Volumen agregado de AgNO_3 (ml)	Incremento V/v
0.0	0.007
1.0	0.006
2.0	0.010
3.0	0.014
4.0	0.026
4.5	0.084
5.0	0.112
5.5	0.034
6.0	0.020
7.0	0.010
8.0	0.007
9.0	0.007
10.0	0.003

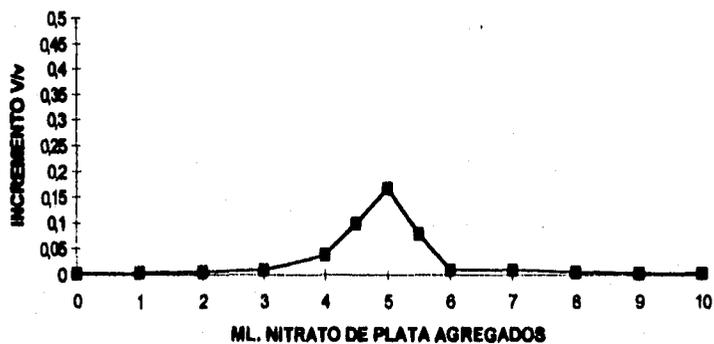
MEDIO: AGUA-DIOXANO (75:25)



Puntos graficados:

Volumen agregado de AgNO ₃ (ml)	V (ESC)
0.0	0.280
1.0	0.283
2.0	0.287
3.0	0.293
4.0	0.303
4.5	0.323
5.0	0.373
5.5	0.457
6.0	0.487
7.0	0.497
8.0	0.507
9.0	0.513
10.0	0.517

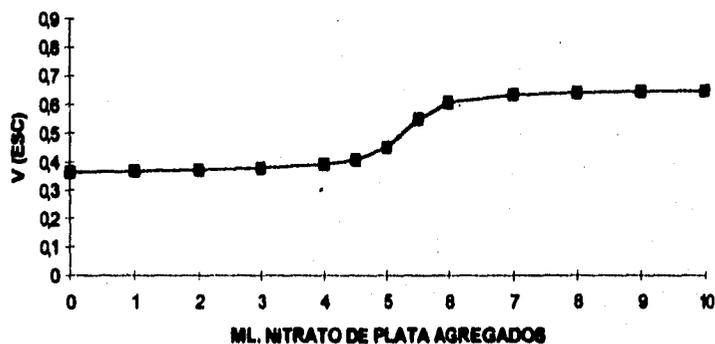
PRIMERA DERIVADA MEDIO: AGUA-DIOXANO (75:25)



Puntos graficados:

Volumen agregado de AgNO ₃ (ml)	Incremento V/v
0.0	0.003
1.0	0.004
2.0	0.008
3.0	0.010
4.0	0.040
4.8	0.100
5.0	0.168
5.8	0.080
6.0	0.010
7.0	0.010
8.0	0.008
9.0	0.004
10.0	0.004

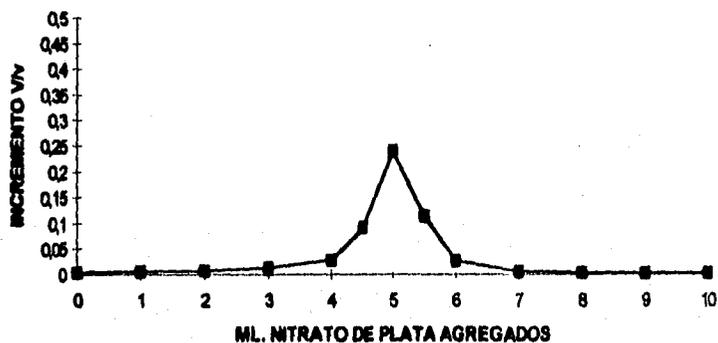
MEDIO: AGUA-DIOXANO (50:50)



Puntos graficados:

Volumen agregado de AgNO ₃ (ml)	V (ESC)
0.0	0.363
1.0	0.367
2.0	0.373
3.0	0.380
4.0	0.393
4.5	0.407
5.0	0.453
5.5	0.553
6.0	0.610
7.0	0.637
8.0	0.643
9.0	0.647
10.0	0.650

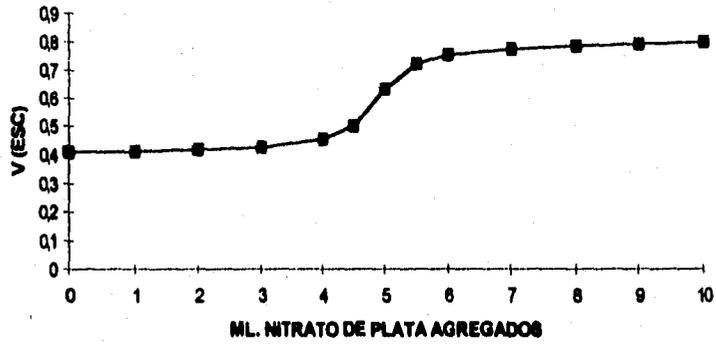
PRIMERA DERIVADA MEDIO: AGUA-DIOXANO (50:50)



Puntos graficados:

Volumen agregado de AgNO ₃ (ml)	Incremento V/v
0.0	0.004
1.0	0.006
2.0	0.007
3.0	0.013
4.0	0.028
4.5	0.092
5.0	0.240
5.5	0.114
6.0	0.027
7.0	0.006
8.0	0.004
9.0	0.003
10.0	0.003

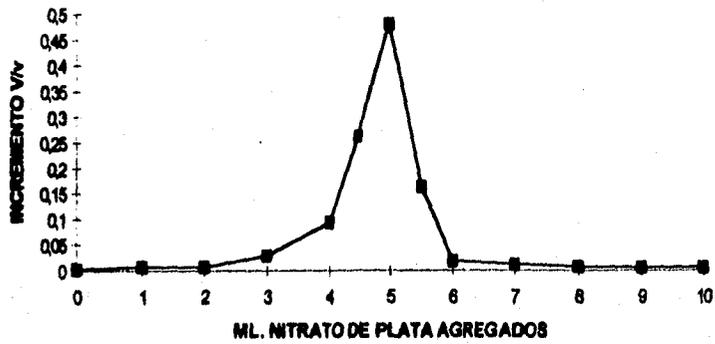
MEDIO: AGUA-DIOXANO (25:75)



Puntos graficados:

Volumen agregado de AgNO ₃ (ml)	V (ESC)
0.0	0.410
1.0	0.413
2.0	0.420
3.0	0.427
4.0	0.456
4.5	0.503
5.0	0.636
5.5	0.726
6.0	0.767
7.0	0.775
8.0	0.787
9.0	0.793
10.0	0.800

PRIMERA DERIVADA MEDIO: AGUA-DIOXANO (25:75)



Puntos graficados:

Volumen agregado de AgNO ₃ (ml)	Incremento V/v
0.0	0.003
1.0	0.007
2.0	0.007
3.0	0.029
4.0	0.094
4.5	0.264
5.0	0.480
5.5	0.164
6.0	0.018
7.0	0.012
8.0	0.007
9.0	0.006
10.0	0.006

A diferencia de las técnicas anteriores, conforme aumenta la cantidad del 1,4-Dioxano, las curvas de valoración potenciométricas son mejores. Podemos decir que esta técnica analítica es la más adecuada para poder realizar valoraciones de este tipo. Esto gracias a que como podemos apreciar en las gráficas, las reacciones son más cuantitativas al aumentar la proporción del dioxano y el salto que se presenta por lo tanto, es mayor y así podemos realizar un cálculo cuantitativo con mejor precisión.

La constante dieléctrica de los diferentes medios estudiados debe ser más parecida a la del Dioxano conforme la cantidad de éste aumente, es decir, el valor de dicha constante disminuye conforme aumenta la cantidad de Dioxano presente en el medio. El Dioxano se clasifica como un disolvente molecular al igual que el agua, por lo que, cuando se hacen mezclas Agua-Dioxano y se solubilizan electrolitos en dichas mezclas se espera la formación de pares de iones los cuales afectan en la presencia de precipitado y en otras propiedades de las soluciones como se ha podido observar a lo largo de este capítulo. En el anexo se introduce la variable Γ , la cual es una medida de la solvatación de los iones presentes en el medio aportados por el electrolito. Conforme el valor de la constante dieléctrica disminuye, la disociación del electrolito es menor.

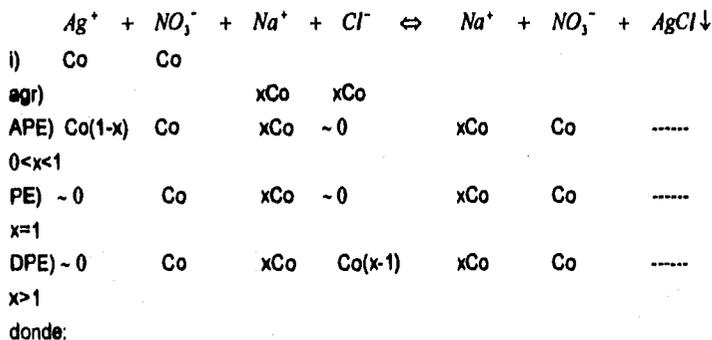
CALCULO DE LOS POTENCIALES NORMALES ESTANDAR Y DE LOS PRODUCTOS DE SOLUBILIDAD.

Ahora bien, procederemos a analizar las gráficas de las valoraciones potenciométricas expuestas.

1. Valoración de 25 ml. de Nitrato de Plata $10^{-3}M$ con Cloruro de Sodio $5 \times 10^{-3}M$. Medio Acuoso.

Para conocer la fuerza iónica presente en el medio, sabemos que tanto el nitrato de plata como el cloruro de sodio se comportan como electrolitos fuertes en solución, por lo que se encuentran completamente disociados y las concentraciones del nitrato tanto como del cloruro en forma de sales compuestas las presentan sus iones al disociarse.

Para simplificar los cálculos podemos decir que la fuerza iónica permanece casi constante a lo largo de la valoración, aunque estrictamente esto no es del todo cierto, para corroborarlo presentaremos la siguiente tabla:



$x = \text{No. moles agregados de titulante} / \text{No. moles iniciales de analito}$

Por lo que para el punto de equivalencia $x=1$. Ahora bien, haciendo los cálculos correspondientes tenemos que las cargas totales para el inicio, APE y en el PE de la reacción corresponden a 2Co; mientras que para DEP las cargas totales corresponden a 4Co.

Ahora, calculando la fuerza iónica mediante la ecuación (5) del anexo, obtenemos que para el inicio de la reacción, así como para APE y PE, el valor de la fuerza iónica es de 0.001M. Ahora bien para DPE, el valor de la fuerza iónica es de 0.002M.

Mediante el uso de la ecuación (5), la cual es la Ley límite de Debye-Hückel, conocemos para el inicio de la reacción, APE y PE el valor del coeficiente de actividad para cada uno de los iones de interés:

$$-\log \gamma_{Ag^+} = 0.5(+1)^2 \sqrt{0.001} = 0.96$$

$$-\log \gamma_{Cl^-} = 0.5(-1)^2 \sqrt{0.001} = 0.96$$

Así mismo para DPE, tenemos:

$$-\log \gamma_{Ag^+} = 0.5(+1)^2 \sqrt{0.002} = 0.95$$

$$-\log \gamma_{Cl^-} = 0.5(-1)^2 \sqrt{0.002} = 0.95$$

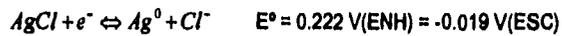
El objeto de calcular la fuerza iónica presente en el medio, así como del cálculo de los coeficientes de actividad para cada ion, es porque se trabajará con actividades para hacer el estudio de la curva de valoración.

Nuestra reacción química global es:

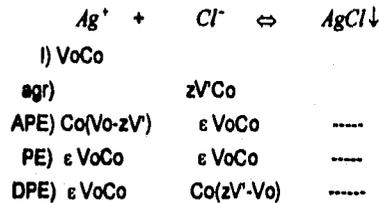


La cual es el resultado de dos semirreacciones, las cuales son:



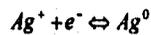


Proponiendo la Tabla de Variación de Cantidades Molares para la reacción química tenemos:



donde: $C_1 = z \text{ Co}$, por lo que $z = 5$.

En la gráfica de la primera derivada para esta reacción de valoración, tenemos que el punto de equivalencia está localizado en 4.5 ml. Por lo que, antes de este valor y proponiendo la ley de Nernst para el sistema presente Ag^+/Ag^0 , que es el que impone el valor de potencial, tenemos los siguientes datos:



Para la cual la expresión de la Ley de Nernst es:

$$E = E^0_{Ag^+/Ag^0} + 0.05916 \log(a_{Ag^+})$$

donde:

$$a_{Ag^+} = [Ag^+] \gamma_{Ag^+}$$

V' (ml)	E V(ENH)	E V(ESC)	$-\log[Ag^+]$
0	0.578	0.337	3.00
1	0.568	0.327	3.11
2	0.558	0.317	3.25
3	0.544	0.303	3.45
4	0.524	0.283	3.78

Haciendo la gráfica E V(ESC) vs. $-\log[Ag^+]$, se obtiene una línea recta donde la ordenada al origen es el valor del potencial del par Ag^+/Ag^0 referido al electrodo de Calomel, con ayuda de la regresión lineal obtenemos:

$$Y = a + b X$$

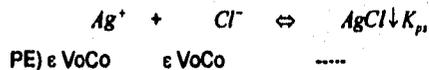
donde: $a = 0.546$

$$b = -7.018 \times 10^{-2}$$

$$r = -0.9985$$

Por lo que el valor de E^0 para el par Ag^+/Ag^0 referido a Calomel es de 0.546 V, el cual es muy cercano al valor teórico.

En el punto de equivalencia el valor del potencial es de 0.26V, por lo que:



donde:

$$K_{ps} = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} = (a_{Ag^+})^2$$

$$K_{ps} = ([Ag^+] \gamma_{Ag^+})^2$$

$$[Ag^+] \gamma_{Ag^+} = (K_{ps})^{1/2}$$

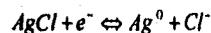
Entonces, expresando la Ley de Nernst en la cual tomaremos el valor del potencial normal calculado del par Ag^+/Ag^0 referido a Calomel, tenemos:

$$E = 0.546 + 0.05916 \log(K_{ps})^{1/2}$$

de donde el valor para K_{ps} es:

$$K_{ps} = 10^{-9.6687}$$

Después del punto de equivalencia tenemos presente al par $AgCl/Ag^0$ presente, el cual es el que impone el valor de potencial, expresando la Ley de Nernst para dicho sistema tenemos los siguientes datos:



Para la cual la expresión de la Ley de Nernst es:

$$E = E^0_{AgCl/Ag^0} + 0.05916 \log \frac{1}{a_{Cl^-}}$$

donde:

$$a_{Cl^-} = [Cl^-] \gamma_{Cl^-}$$

V' (ml)	E V(ENH)	E V(ESC)	log $[Cl^-]$
6	0.398	0.167	3.79
7	0.388	0.147	3.51
8	0.378	0.137	3.34
9	0.368	0.127	3.23
10	0.364	0.123	3.15

Haciendo la gráfica E-V(ESC) vs. log $[Cl^-]$, se obtiene una línea recta donde la ordenada al origen es el valor del potencial del par $AgCl/Ag^0$ referido al electrodo de Calomel, con ayuda de la regresión lineal obtenemos:

$$Y = a + bX$$

donde: a = -0.027

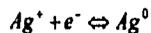
$$b = 5.432 \times 10^{-2}$$

$$r = 0.9998$$

Por lo que el valor de E^0 para el par $AgCl/Ag^0$ referido a Calomel es de -0.027 V, el cual es muy cercano al valor teórico.

2. Valoración de 25 ml. de Nitrato de Plata $10^{-3}M$ con Cloruro de Sodio $5 \times 10^{-3}M$. Medio Agua-Dioxano (75:25).

En la gráfica de la primera derivada para esta reacción de valoración, tenemos que el punto de equivalencia está localizado en 4.5 ml. Por lo que, antes de este valor y proponiendo la ley de Nernst para el sistema presente Ag^+/Ag^0 , que es el que impone el valor de potencial, tenemos los siguientes datos:



Para la cual la expresión de la Ley de Nernst es:

$$E = E_{Ag^+/Ag^0}^0 + 0.05916 \log(a_{Ag^+})$$

donde:

$$a_{Ag^+} = [Ag^+] \gamma_{Ag^+}$$

Pero no se conoce el valor del potencial normal del par Ag^+/Ag^0 para este sistema, pero podemos conocerlo mediante los valores experimentales obtenidos. Consideramos que la concentración de Ag^+ es la misma que en la valoración anterior.

V' (ml)	E V(ESC)	$-\log[Ag^+]$
0	0.437	3.00
1	0.433	3.11
2	0.427	3.25
3	0.423	3.45
4	0.407	3.76

Haciendo la gráfica E V(ESC) vs. $-\log[Ag^+]$, se obtiene una línea recta donde la ordenada al origen es el valor del potencial del par Ag^+/Ag^0 referido al electrodo de Calomel, con ayuda de la regresión lineal obtenemos:

$$Y = a + bX$$

donde: $a = 0.662$

$$b = -7.384 \times 10^{-2}$$

$$r = -0.9992$$

Por lo que el valor de E^0 para el par Ag^+/Ag^0 referido a Calomel para este sistema es de 0.662 V.

En el punto de equivalencia el valor del potencial es de 0.383V, por lo que:



donde:

$$K_{ps} = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} = (a_{Ag^+})^2$$

$$K_{ps} = ([Ag^+] \gamma_{Ag^+})^2$$

$$[Ag^+] \gamma_{Ag^+} = (K_{ps})^{1/2}$$

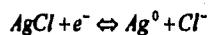
Entonces, expresando la Ley de Nemst en la cual tomaremos el valor del potencial normal calculado del par Ag^+/Ag^0 referido a Calomel, tenemos:

$$E = 0.662 + 0.05916 \log(K_{ps})^{1/2}$$

de donde el valor para K_p , es:

$$K_p = 10^{-9.4320}$$

Después del punto de equivalencia tenemos presente al par $AgCl/Ag^0$, que es el que impone el valor de potencial, expresando la Ley de Nernst para dicho sistema tenemos los siguientes datos:



Para la cual la expresión de la Ley de Nernst es:

$$E = E_{AgCl/Ag^0}^0 + 0.05916 \log \frac{1}{a_{Cl^-}}$$

donde:

$$a_{Cl^-} = [Cl^-] \gamma_{Cl^-}$$

Pero no se conoce el valor del potencial normal del par $AgCl/Ag^0$ para este sistema, pero podemos conocerlo mediante los valores experimentales obtenidos. Consideramos que la concentración de Cl^- es la misma que en la valoración anterior.

V' (ml)	E V(ESC)	$\log 1[Cl^-]$
6	0.247	3.79
7	0.237	3.51
8	0.227	3.34
9	0.223	3.23
10	0.217	3.15

Haciendo la gráfica E V(ESC) vs. $\log 1[Cl^-]$, se obtiene una línea recta donde la ordenada al origen es el valor del potencial del par $AgCl/Ag^0$ referido al electrodo de Calomel, con ayuda de la regresión lineal obtenemos:

$$Y = a + b X$$

donde: $a = 0.062$

$$b = 4.637 \times 10^{-2}$$

$$r = 0.9978$$

Por lo que el valor de E^0 para el par $AgCl/Ag^0$ referido a Calomel para este sistema es de 0.062 V.

3. Valoración de 25 ml. de Nitrato de Plata 10^{-3} M con Cloruro de Sodio 5×10^{-3} M. Medio Agua-Dioxano (50:50).

En la gráfica de la primera derivada para esta reacción de valoración, tenemos que el punto de equivalencia está localizado en 4.5 ml. Por lo que, antes de este valor y proponiendo la ley de Nernst para el sistema presente Ag^+/Ag^0 , que es el que impone el valor de potencial, tenemos los siguientes datos:



Para la cual la expresión de la Ley de Nernst es:

$$E = E_{Ag^+/Ag^0}^0 + 0.05916 \log(a_{Ag^+})$$

donde:

$$a_{Ag^+} = [Ag^+] \gamma_{Ag^+}$$

Pero no se conoce el valor del potencial normal del par Ag^+/Ag^0 para este sistema, pero podemos conocerlo mediante los valores experimentales obtenidos. Consideramos que la concentración de Ag^+ es la misma que en la valoración anterior.

V' (ml)	E V(ESC)	$-\log[Ag^+]$
0	0.547	3.00
1	0.543	3.11
2	0.537	3.25
3	0.523	3.45
4	0.485	3.76

Haciendo la gráfica E V(ESC) vs. $-\log[Ag^+]$, se obtiene una línea recta donde la ordenada al origen es el valor del potencial del par Ag^+/Ag^0 referido al electrodo de Calomel, con ayuda de la regresión lineal obtenemos:

$$Y = a + bX$$

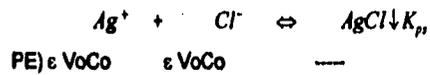
donde: a = 0.797

$$b = -8.144 \times 10^{-2}$$

$$r = -0.9973$$

Por lo que el valor de E^0 para el par Ag^+/Ag^0 referido a Calomel para este sistema es de 0.797 V.

En el punto de equivalencia el valor del potencial es de 0.43V, por lo que:



donde:

$$K_p = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} = (a_{\text{Ag}^+})^2$$

$$K_p = ([\text{Ag}^+] \gamma_{\text{Ag}^+})^2$$

$$[\text{Ag}^+] \gamma_{\text{Ag}^+} = (K_p)^{1/2}$$

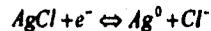
Entonces, expresando la Ley de Nernst en la cual tomaremos el valor del potencial normal calculado del par Ag^+/Ag^0 referido a Calomel, tenemos:

$$E = 0.797 + 0.05916 \log(K_p)^{1/2}$$

de donde el valor para K_p es:

$$K_p = 10^{-9.0264}$$

Después del punto de equivalencia tenemos presente al par AgCl/Ag^0 , que es el que impone el valor de potencial, expresando la Ley de Nernst para dicho sistema tenemos los siguientes datos:



Para la cual la expresión de la Ley de Nernst es:

$$E = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}^0}^0 + 0.05916 \log \frac{1}{a_{\text{Cl}^-}}$$

donde:

$$a_{\text{Cl}^-} = [\text{Cl}^-] \gamma_{\text{Cl}^-}$$

Pero no se conoce el valor del potencial normal del par AgCl/Ag^0 para este sistema, pero podemos conocerlo mediante los valores experimentales obtenidos. Consideramos que la concentración de Cl^- es la misma que en la valoración anterior.

V' (ml)	E V(ESC)	logI[Cl ⁻]
6	0.288	3.79
7	0.288	3.61
8	0.283	3.34
9	0.245	3.23
10	0.240	3.15

Haciendo la gráfica E V(ESC) vs. logI[Cl⁻], se obtiene una línea recta donde la ordenada al origen es el valor del potencial del par AgCl/Ag⁰ referido al electrodo de Calomel, con ayuda de la regresión lineal obtenemos:

$$Y = a + b X$$

donde: a = 0.123

$$b = 3.804 \times 10^{-2}$$

$$r = 0.9967$$

Por lo que el valor de E⁰ para el par AgCl/Ag⁰ referido a Calomel para este sistema es de 0.123 V.

4. Valoración de 25 ml. de Nitrato de Plata 10⁻³M con Cloruro de Sodio 5x10⁻³M. Medio Agua-Dioxano (25:75).

En la gráfica de la primera derivada para esta reacción de valoración, tenemos que el punto de equivalencia está localizado en 5.0 ml. Por lo que, antes de este valor y proponiendo la ley de Nernst para el sistema presente Ag⁺/Ag⁰, que es el que impone el valor de potencial, tenemos los siguientes datos:



Para la cual la expresión de la Ley de Nernst es:

$$E = E_{Ag^+/Ag^0}^0 + 0.05916 \log(a_{Ag^+})$$

donde:

$$a_{Ag^+} = [Ag^+] \gamma_{Ag^+}$$

Pero no se conoce el valor del potencial normal del par Ag⁺/Ag⁰ para este sistema, pero podemos conocerlo mediante los valores experimentales obtenidos. Consideramos que la concentración de Ag⁺ es la misma que en la valoración anterior.

V' (ml)	E V(ESC)	$-\log[Ag^+]$
0	0.650	3.00
1	0.643	3.11
2	0.635	3.25
3	0.623	3.45
4	0.609	3.76

Haciendo la gráfica E V(ESC) vs. $-\log[Ag^+]$, se obtiene una línea recta donde la ordenada al origen es el valor del potencial del par Ag^+/Ag^0 referido al electrodo de Calomel, con ayuda de la regresión lineal obtenemos:

$$Y = a + bX$$

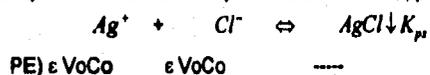
donde: $a = 0.811$

$$b = -5.411 \times 10^{-2}$$

$$r = -0.9976$$

Por lo que el valor de E^0 para el par Ag^+/Ag^0 referido a Calomel para este sistema es de 0.811 V.

En el punto de equivalencia el valor del potencial es de 0.57V, por lo que:



donde:

$$K_{ps} = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} = (a_{Ag^+})^2$$

$$K_{ps} = ([Ag^+] \gamma_{Ag^+})^2$$

$$[Ag^+] \gamma_{Ag^+} = (K_{ps})^{1/2}$$

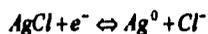
Entonces, expresando la Ley de Nernst en la cual tomaremos el valor del potencial normal calculado del par Ag^+/Ag^0 referido a Calomel, tenemos:

$$E = 0.811 + 0.05916 \log(K_{ps})^{1/2}$$

de donde el valor para K_{ps} , es:

$$K_{ps} = 10^{-8.1474}$$

Después del punto de equivalencia tenemos presente al par $AgCl/Ag^0$ presente, el cual es el que impone el valor de potencial, expresando la Ley de Nernst para dicho sistema tenemos los siguientes datos:



Para la cual la expresión de la Ley de Nernst es:

$$E = E_{AgCl/Ag^0}^0 + 0.05916 \log \frac{1}{a_{Cl^-}}$$

donde:

$$a_{Cl^-} = [Cl^-] \gamma_{Cl^-}$$

Pero no se conoce el valor del potencial normal del par $AgCl/Ag^0$ para este sistema, pero podemos conocerlo mediante los valores experimentales obtenidos. Consideramos que la concentración de Cl^- es la misma que en la valoración anterior.

V' (ml)	E V(ESC)	$\log I[Cl^-]$
6	0.236	3.79
7	0.230	3.61
8	0.225	3.34
9	0.213	3.23
10	0.207	3.15

Haciendo la gráfica E V(ESC) vs. $\log I[Cl^-]$, se obtiene una línea recta donde la ordenada al origen es el valor del potencial del par $AgCl/Ag^0$ referido al electrodo de Calomel, con ayuda de la regresión lineal obtenemos:

$$Y = a + b X$$

donde: $a = 0.194$

$$b = 4.8603 \times 10^{-2}$$

$$r = 0.9955$$

Por lo que el valor de E^0 para el par $AgCl/Ag^0$ referido a Calomel para este sistema es de 0.194 V.

Ahora bien, en forma de tabla se presentarán los resultados obtenidos del análisis hecho a cada una de las gráficas, cabe señalar que sólo se analizaron las primeras gráficas correspondientes a la valoración del nitrato de plata con el cloruro de sodio, ya que las otras gráficas son análogas y se debe esperar resultados muy semejantes. Debe especificarse que en los sistemas Agua-Dioxano (50:50) y (25:75), la presencia del precipitado era nula por lo que estos valores reportados como constantes de producto de solubilidad en realidad corresponden a una constante de formación (β) ya que el equilibrio presente corresponde a la formación del AgCl soluble en el medio presente.

Medio	K_{ps}	$E^0_{Ag^+/Ag^0}(ESC)$	$E^0_{AgCl/Ag^0}(ESC)$
Acuoso	$10^{-9.6687}$	0.646	-0.027
Agua-Dioxano (75:25)	$10^{-9.4320}$	0.662	0.062
Agua-Dioxano (50:50)	$10^{-9.0264}$	0.797	0.123
Agua-Dioxano (25:75)	$10^{-8.1474}$	0.811	0.194

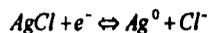
Sin embargo, el método presentado no es muy adecuado debido a que para calcular el producto de solubilidad en cada medio sólo nos basamos en un punto, el cual es el punto de equivalencia, obteniendo así un gran error. Además para que este método fuera válido tendríamos que hacer la corrección de las actividades para cada medio. Otro método el cual sería el más adecuado debido a que no involucra las actividades y además nos basamos en un número más grande de puntos para el cálculo del producto de solubilidad en cada medio es:



donde:

$$E = E^0_{Ag^+/Ag^0} + 0.05916 \log a_{Ag^+} \dots \dots \dots (a)$$

Además, tenemos la semirreacción,



donde:

$$E = E^0_{AgCl/Ag^0} + 0.05916 \log \frac{1}{a_{Cl^-}} \dots \dots \dots (b)$$

Relacionando las ecuaciones (a) y (b), agrupando y simplificando, tenemos:

$$E = E^0_{AgCl/Ag} + 0.05916 \log \frac{a_{Ag^+}}{a_{Cl^-} \cdot a_{Ag}}$$

$$E = E^0_{AgCl/Ag} + 0.05916 \log \frac{1}{K_S} + 0.05916 \log a_{Ag}$$

$$E = E^0_{AgCl/Ag} + 0.05916 pK_S + 0.05916 \log a_{Ag}$$

$$E^0_{AgCl/Ag} = E^0_{Ag^+/Ag} - 0.05916 pK_S$$

por lo que:

$$pK_S = -\frac{E^0_{AgCl/Ag} - E^0_{Ag^+/Ag}}{0.05916}$$

El método presentado nos genera la siguiente tabla de resultados:

Medio	K_{ps}	$E^0_{Ag^+/Ag} V(ESC)$	$E^0_{AgCl/Ag} V(ESC)$
Acuoso	$10^{-9.6856}$	0.546	-0.027
Agua-Dioxano (75:25)	$10^{-10.1419}$	0.662	0.062
Agua-Dioxano (50:50)	$10^{-11.3928}$	0.797	0.123
Agua-Dioxano (25:75)	$10^{-12.1197}$	0.811	0.194

Los valores obtenidos mediante este último método son más correctos, debido a que conforme se aumenta la cantidad de dioxano en el medio, el salto de la curva de valoración es mayor, por lo que se esperaba tener estos resultados. Además este método sólo se basa en diferencias de potencial utilizando un número mayor de puntos y no se involucran además las actividades presentes en el medio, por lo que no se tienen que hacer dicha corrección, siendo dicha corrección necesaria para el método presentado con anterioridad.

Cabe mencionar que se trató de medir experimentalmente el valor del electrodo de calomel en los medios no acuosos mediante polarografía, teniendo en el medio el par ferroceno/ferricinio, esto fue imposible debido a que el medio no es conductor y el par no se encontraba solvatado.

Por lo que revisando la bibliografía se encontró la siguiente tabla¹ :

Tabla I. Potenciales Estándares Molales del electrodo de Calomel.

Sistema de Solventes	Porcentaje (p/p) del solvente orgánico	E°m (abs. volts, 25°C)
Dioxano-Agua	20	0.2501
Dioxano-Agua	45	0.2104
Dioxano-Agua	70	0.1126
Dioxano-Agua	82	-0.0014

Los medios Agua-Dioxano estudiados fueron:

- Agua-Dioxano: 75-25, tomando como referencia al disolvente orgánico se tiene un porcentaje 25 (v/v), el cual corresponde a 25.87 (p/p).
- Agua-Dioxano: 50-50, tomando como referencia al disolvente orgánico se tiene un porcentaje 50 (v/v), el cual corresponde a 51.74 (p/p).
- Agua-Dioxano: 25-75, tomando como referencia al disolvente orgánico se tiene un porcentaje de 75 (v/v), el cual corresponde a 77.61 (p/p).

Para calcular el (p/p), se utilizó la densidad del dioxano, la cual es 1.033 g/ml a 20°C, y la densidad del agua, la cual es 0.99823 g/ml a 20°C. Se tomaron estos valores ya que para el dioxano sólo se reporta su densidad para dicha temperatura.

Mediante la Interpolación de Lagrange y con ayuda de la tabla I, podemos conocer el valor del electrodo de calomel para los diferentes % (p/p) de las mezclas Agua-Dioxano:

- 25.87 (p/p) E°m = 0.2376 V.
- 51.74 (p/p) E°m = 0.1963 V.
- 77.61 (p/p) E°m = 0.0472 V.

Sin embargo, dado que el interés del trabajo es comparar los métodos para seguir las valoraciones y obtener los valores de pK_s , no se profundizó en esta determinación.

¹ Ives, D.J.G., Janz, G.J. REFERENCE ELECTRODES. THEORY AND PRACTICE. Academic Press, N.Y. USA. (1961).

CONCLUSIONES.

La técnica más apropiada para seguir las valoraciones propuestas en este trabajo es la potenciometría. En la potenciometría lo que se mide es la fuerza electromotriz de la celda. Conforme aumenta la cantidad de Dioxano presente en el medio, la fem de la celda aumenta debido a que los valores de los potenciales estándar aumentan también, esto se refleja en un salto mayor de la curva de titulación lo cual implica una diferencia de potencial estándar mayor entre las dos semirreacciones presentes, por lo que se espera que el valor de el producto de solubilidad sea menor.

Con respecto a la conductimetría como sabemos es una técnica que se basa en la movilidad iónica; debido a que el medio es cada vez menos conductor y además la solvatación de los iones es mayor, la movilidad de los iones es cada vez menor y la sensibilidad de esta técnica es menor.

La turbidimetría es una técnica basada en la medición de la turbidez presente en un medio, esta técnica al igual que la conductimetría se ve afectada debido a la formación de pares iónicos en el medio no acuoso, ya que conforme se aumenta la cantidad de Dioxano el precipitado visible es menor y esta técnica ya no es adecuada.

El estudio de los disolventes no acuosos es de gran importancia ya que existen reacciones, por ejemplo en síntesis orgánicas, las cuales no pueden ser llevadas a cabo en medio acuoso, lo cual implica una restricción química muy fuerte. Lo que se pretendía en este trabajo era visualizar en general los factores fisicoquímicos principales que afectan a las especies químicas dependiendo del disolvente en el cual se encuentran, obviamente este trabajo es restringido y solo se presentan algunos de

ellos. Pero como podemos observar, este es un campo muy amplio el cual no ha sido explotado en su totalidad.

Durante el trabajo experimental se trabajó a temperatura ambiente del laboratorio, sin control estricto de la temperatura, ahora bien, sabemos que la temperatura afecta proporcionalmente al valor del potencial, por lo que en un estudio como el que se presenta es importante trabajar a temperatura controlada ya que los datos termodinámicos que obtenemos a partir de los valores de potencial experimentales se ven afectados por el cambio en la temperatura del sistema.

ANEXO

CALCULOS DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD DE SOLVATACION.

Recordemos, en primer lugar, que todo soluto i , en un medio determinado está caracterizado por un valor del potencial químico μ_i , al cual le corresponde una actividad absoluta $\lambda_i = \exp(\mu_i/RT)$. En realidad, solamente tenemos acceso a las diferencias de potenciales químicos; podemos definir entonces, para una especie química una actividad relativa respecto a un estado estándar correspondiente al potencial químico μ_i^0 y a la actividad absoluta λ_i^0 dado por:

$$a_i = \frac{\lambda_i}{\lambda_i^0} = \exp \frac{\mu_i - \mu_i^0}{RT} \dots\dots\dots(1)$$

Para las disoluciones, el estado estándar se elige de manera que, para un comportamiento ideal, la actividad relativa se confunde con la concentración del soluto. Rigurosamente, este comportamiento ideal sólo tiene lugar si la disolución es infinitamente diluida; pero en la práctica nos acercamos a él cuando la disolución es suficiente. Las disoluciones concentradas presentan, respecto al comportamiento ideal, una desviación que se corrige introduciendo un "coeficiente de actividad" [51].

La actividad de cada especie es igual a su concentración multiplicada por su coeficiente de actividad:

$$a_i = [C] \gamma_i \dots\dots\dots(2)$$

En la forma más simple de la teoría, en la que se supone que los iones son cargas puntuales, el coeficiente de actividad γ_i de un ion de carga $z_i e$ en un disolvente de constante dieléctrica viene dado por:

$$\ln \gamma_i = \frac{-z_i^2 e^2 K}{2DKT} \dots\dots\dots(3)$$

Para el caso de un solo electrolito la magnitud se puede definir como la inversa del radio de la atmósfera iónica, la cual es proporcional a la raíz cuadrada de la concentración. En otras palabras, se puede considerar que la carga de la atmósfera iónica actúa como si estuviera distribuida uniformemente sobre la superficie de una esfera de radio $1/K$.

La relación entre K (en unidades de cm^{-1}) y la concentración está dada por la expresión:

$$K = \sqrt{\frac{8\pi e^2 N}{1000DKT}} \sqrt{\mu} = 0.33 \times 10^4 \sqrt{\mu} \dots (4)$$

para el agua a 25°C.

en la que N es el número de Avogrado y μ es la fuerza iónica,

$$\mu = 1/2 \sum_i C_i z_i^2 \dots (5)$$

e= carga de un protón (4.803×10^{-10} ues)

Para un electrolito iónico de tipo $A_m B_n$, se define un coeficiente de actividad medio γ_{\pm} mediante la expresión:

$$(m+n) \log \gamma_{\pm} = m \log \gamma_A + n \log \gamma_B \dots (6)$$

la cual puede ser escrita mediante la ley límite de Debye-Hückel en la forma:

$$-\log \gamma_{\pm} = 0.5 \sqrt{\mu} \frac{mZ_A^2 + nZ_B^2}{m+n} = 0.5 Z_A Z_B \sqrt{\mu} \dots (7)$$

A pesar de que no es posible medir un coeficiente de actividad iónica individual, γ_i , éste puede ser estimado a partir de la ecuación de Debye-Hückel²:

$$-\log \gamma_i = \frac{Az_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + Ba^0 \sqrt{\mu}} \dots (8)$$

donde: μ = fuerza iónica del medio

a^0 = tamaño del ión

A, B = constantes de Debye-Hückel

La solvatación de una especie química provoca un efecto energético que depende a la vez de la naturaleza del soluto y de la del disolvente. En consecuencia, a la misma concentración en dos disolventes distintos, un soluto está caracterizado por valores diferentes del potencial químico (o de la actividad absoluta). El potencial químico o la actividad absoluta son más pequeños cuanto más energética es la solvatación del soluto.

Teniendo en cuenta la ecuación $\mu_i = \mu_i^0 + 2.3RT \log a_i$, la diferencia de potenciales químicos que existe entre dos disolventes en los cuales el soluto i se encuentra a la misma actividad relativa a_i (aproximadamente, a la misma concentración C_i) es igual a la diferencia de potenciales químicos estándares μ_i^0 (valor de potencial químico cuando

² Laitinen, H.A, Harris, W.E. ANALISIS QUIMICO. TEXTO AVANZADO Y DE REFERENCIA. Ed. Reverté S.A, Barcelona España. (1982).

$a_i = 1$). Esta diferencia corresponde a la variación de la entalpía libre debida al cambio de solvatación durante la transferencia de soluto de un disolvente a otro; se le denomina entalpía libre de transferencia del soluto, del disolvente S_1 al disolvente S_2 :

$$(\Delta G_i^0)_{S_1}^{S_2} = (\mu_i^0)_{S_2} - (\mu_i^0)_{S_1} \dots \dots \dots (9)$$

El concepto de entalpía libre de transferencia permite relacionar una actividad $(a_i)_{S_1}$ del soluto en el disolvente S_1 con una actividad $(a_i)_{S_2}$ en el disolvente S_2 , de forma que las dos disoluciones presenten la misma actividad absoluta del soluto i . Efectivamente, en este caso tenemos:

$$(\mu_i^0)_{S_1} + 2.3RT \log(a_i)_{S_1} = (\mu_i^0)_{S_2} + 2.3RT \log(a_i)_{S_2} \dots \dots \dots (10)$$

De donde:

$$\log(a_i)_{S_1} - \log(a_i)_{S_2} = \frac{(\Delta G_i^0)_{S_1}^{S_2}}{2.3RT} \dots \dots \dots (11)$$

Podemos escribir:

$$\frac{(\Delta G_i^0)_{S_1}^{S_2}}{2.3RT} = \log \Gamma_{S_1}^{S_2}(i) \dots \dots \dots (12)$$

La ecuación (11) adquiere entonces la forma:

$$(a_i)_{S_1} = \Gamma_{S_1}^{S_2}(i) \cdot (a_i)_{S_2} \dots \dots \dots (13)$$

Γ puede ser mayor o menor que la unidad según si la especie disuelta se halla más fuertemente solvatada en el disolvente S_1 que en el S_2 o inversamente.

Cuando se trata de disolventes a temperatura ordinaria y de los solutos que pueden existir en ellos al mismo tiempo que en disolución acuosa, es natural escoger el agua como disolvente de referencia y hacer corresponder a toda actividad relativa de un soluto en un disolvente cualquiera S , una actividad relativa en disolución acuosa $(a_i)_{aq}$ de manera que los potenciales químicos del soluto sean idénticos.

Esta correlación se efectúa mediante el valor de la entalpía libre de transferencia del soluto del agua al disolvente S a la cual corresponde un valor del coeficiente de actividad de solvatación $\Gamma_{agua}^S(i)$, que designaremos simplemente por $\Gamma(i)$:

$$(a_i)_{aq} = \Gamma(i) \cdot (a_i)_S \dots \dots \dots (14)$$

Siendo:

$$\log \Gamma(i) = \frac{(\Delta G_i^0)_{agua}^S}{2.3RT} = \frac{(\mu_i^0)_S - (\mu_i^0)_{agua}}{2.3RT} \dots \dots \dots (15)$$

La ecuación (14) de la actividad acuosa, nos permite afirmar que es posible ordenar las actividades de un soluto en el seno de cualquier disolvente en una escala común, cuyo estado de referencia común es el estado en que se encuentra el soluto cuando está infinitamente diluido en disolución acuosa, y el estado estándar común es el estado estándar en disolución acuosa.

Podemos definir un coeficiente de actividad de solvatación medio Γ_{\pm}° , de la misma manera que se defina la actividad media del electrolito a_{\pm}° , para un electrolito del tipo $AB_n \rightarrow A + B_n$, siendo éste:

$$\log \Gamma_{\pm}^{\circ}(AB_n) = \frac{\Delta G_{\pm}^{\circ}(AB_n)}{2.3(n+1)RT} \dots \dots \dots (16)$$

Este coeficiente de actividad medio representa la medida del efecto de la solvatación sobre los $n+1$ iones aportados por el electrolito AB_n totalmente disociado. En particular, para un electrolito 1-1 (tipo A-B):

$$\Gamma_{\pm}^{\circ} = [\Gamma(A) \cdot \Gamma(B)]^{1/2} \dots \dots \dots (17)$$

La transferencia de un ion de un disolvente molecular a otro cuya constante dieléctrica es distinta va acompañada de una modificación de la entalpía libre debida a la variación de las interacciones electrostáticas (coulombianas) entre el ion y el medio eléctrico. La evaluación de esta variación energética es posible, de forma aproximada, mediante la ecuación de Born (1920).

Para un ion de carga z y radio r , la contribución electrostática de la entalpía libre de transferencia del agua (constante dieléctrica del agua a la temperatura ordinaria) a un disolvente S (constante dieléctrica ϵ_S) viene dada por:

$$\Delta G_{tr,i}^{\circ} = 2.3RT \log \Gamma_{\pm}^{\circ} = \frac{Ne^2 z^2}{2r} (1/\epsilon_S - 1/\epsilon_{aq}) \dots \dots \dots (18)$$

donde, N es el número de Avogadro y e es la carga elemental.

Según esta ecuación, el efecto electrostático debe provocar, cuando se produce la transferencia de una especie iónica del agua a un disolvente S de constante dieléctrica menor, lo cual es lo más frecuente, un aumento del coeficiente de actividad absoluta del ion.

La ecuación (18) permite deducir también el valor de la contribución del efecto electrostático al coeficiente de actividad de solvatación medio de un electrolito. Por ejemplo, para un electrolito 1-1, constituido por cationes de carga $+z$ y de radio r_c y por aniones de carga $-z$ y de radio r_a , se obtiene:

$$\Delta G_{i,i}^0 = 2.3RT \log \Gamma_{-i}^{\pm} = \frac{Ne^2 z^2}{2} (1/\epsilon_s - 1/\epsilon_{\infty}) (1/r_A - 1/r_c) \dots \dots (19)$$

Es preciso, no obstante, señalar que la ecuación de Born solamente proporciona una estimación bastante grosera de la contribución electrostática a la entalpía libre de transferencia. En efecto, la situación real es diferente del modelo ideal postulado por esta ecuación teórica: los valores de los radios iónicos, considerando los iones solvatados, son muy variables, dependiendo de la naturaleza del disolvente; además, es incorrecto, con toda certeza, asimilar las disoluciones a un medio dieléctrico continuo, que posee en todos sus puntos idéntica constante dieléctrica, pues el intenso campo dieléctrico que reina en la superficie de los iones y que orienta las moléculas dipolares del disolvente hace variar la constante dieléctrica en esta región (saturación dieléctrica). No se puede contar, pues, con una exacta verificación de la ley de variación del $\log \Gamma$ o de $\log \Gamma^{\pm}$ en razón inversa a la constante dieléctrica de los disolventes.

Sin embargo, las conclusiones derivadas de la ecuación de Born proporcionan indicaciones muy útiles para interpretar o predecir de una manera aproximada las modificaciones de las propiedades químicas que resultan de los cambios sufridos por este factor particular que es la constante dieléctrica de un disolvente molecular.

Existen varios métodos experimentales para determinar el coeficiente de actividad de solvatación, uno de los cuales es muy usado cuando se trata de sustancias moleculares (no electrolitos) que se disuelven solamente como moléculas (sin efecto de disociación ni de combinación con otras especies, excepto con las moléculas del disolvente), y consiste en recurrir a las medidas de solubilidad: bien a determinada presión parcial cuando se trata de una sustancia volátil (disuelta en un disolvente que es mucho menos volátil), o bien por saturación del disolvente por la sustancia pura si ésta es un sólido o un líquido poco soluble (la solubilidad es la concentración de la disolución saturada).

Puede decirse que la solubilidad \mathcal{S} es tanto mayor cuanto más fuertemente solvatadas están las moléculas de la sustancia disuelta; la solubilidad depende, pues, del disolvente. Dado que el potencial químico de la sustancia en cualquier disolución saturada, en equilibrio con la sustancia pura, es la misma y su valor es igual al potencial químico de la sustancia pura, se deduce que su coeficiente de actividad de solvatación es igual al cociente entre su actividad relativa en una disolución acuosa saturada y su actividad relativa en la disolución saturada en el disolvente S. Si las solubilidades \mathcal{S} agua y \mathcal{S}_S son lo suficientemente bajas para que las actividades relativas sean casi iguales a ella, el coeficiente de actividad de solvatación, simplemente, es igual al cociente entre los valores de dichas solubilidades:

$$\Gamma = \frac{\partial_{\text{apac}}}{\partial_s} \dots (20)$$

Se ha demostrado que es termodinámicamente imposible determinar el valor del coeficiente de actividad de solvatación de un ion individual. Efectivamente, la transferencia de un solo ion de un disolvente a otro implica una transferencia de carga eléctrica, en la que interviene un trabajo eléctrico que se suma a la variación de la energía de solvatación del ion. Dicho trabajo eléctrico depende del estado del potencial eléctrico interno de cada una de las dos fases estudiadas, que no puede medirse experimentalmente.

Cuando se efectúan medidas electroquímicas a fin de determinar las variaciones de la actividad de un ion individual, se hace patente la imposibilidad de separar el término que incluye el coeficiente de actividad de solvatación del término del potencial de unión. Consideremos la pila:



y asociando a esta pila una segunda semipila del tipo



La diferencia de las fuerzas electromotrices estándares ΔE^0 (corregido el potencial de unión líquida) corresponde a la suma de las entalpías libres de transferencia:

$$F \cdot \Delta E^0 = \Delta G^0(\text{M}^+) + [\Delta G^0(\text{ferroceno}) - \Delta G^0(\text{ferricino})] \dots (21)$$

En tanto el término entre corchetes permanece inalterable, según la hipótesis de partida, la medida de ΔE^0 permite el cálculo del valor de:

$$\Delta G^0(\text{M}^+) = 2.3RT \log \Gamma(\text{M}^+) \dots (22)$$

Independientemente de esta hipótesis, Strehlow definió, partiendo de las medidas de diferencias de fuerzas electromotrices, una función que denomina R_0 y que, en condiciones normales, toma el valor:

$$R_0^0(\text{M}^+) = -\frac{F \cdot \Delta E^0}{2.3RT} \dots (23)$$

Si se admite la hipótesis de Strehlow, que permite anular el término entre corchetes en la ecuación (21), este valor experimental se confunde con el logaritmo decimal del coeficiente de actividad de solvatación:

$$\log \Gamma(\text{M}^+) \approx -R_0^0(\text{M}^+) \dots (24)$$

BIBLIOGRAFIA

- [1] Ringbom, A. *J. Chem. Educ.* **35**, 282 (1958).
- [2] Irving, H.M., Williams, R.J.P. *Analyst* **77**, 813 (1952).
- [3] Meites, L., Pode, J.S.F., Thoms, H.C. *J. Chem. Educ.* **43**, 667 (1966).
- [4] Lyndrup, M.L., Robinson, E.A., Spencer, J.N. *J. Chem. Educ.* **49**, 641 (1972).
- [5] Forbes, G.S., Cole, H.J. *J. Amer. Chem. Soc.* **43**, 2492 (1921).
- [6] Forbes, G.S. *J. Amer. Chem. Soc.* **33**, 1937 (1911).
- [7] Johnston, H.L., Cuta, F., Garrett, A.B. *J. Amer. Chem. Soc.* **55**, 2311 (1933).
- [8] Reynolds, C.A., Argersinger, W.J. *J. Phys. Chem.* **55**, 417 (1952).
- [9] "THE COLLECTED WORKS OF J. WILLARD GIBBS". vol. 1. Longmans, NY. USA. (1928).
- [10] Thomson, W. *Phil. Mag.* (4) **42**, 448 (1881).
- [11] Ostwald, W. *Z. Phys. Chem. Leipzig* **34**, 495 (1900).
- [12] Freundlich, H. *KAPILLORCHEMIE. Akademische Verlagsgesellschaft. Leipzig.* (1909).
- [13] Jones, W.J. *Z. Phys. Chem. Leipzig* **52**, 448 (1913).
- [14] Dundon, M.L., Mack, E. Jr. *J. Chem. Soc.* **45**, 2479 (1923).
- [15] Dundon, M.L. *J. Amer. Chem. Soc.* **45**, 2658 (1923).
- [16] May, D.R., Kolthoff, I.M. *J. Phys. Colloid. Chem.* **52**, 836 (1948).
- [17] Von Weirman, P.P. *Chem. Rev.* **2**, 217 (1926).
- [18] Ostwald, W. *Z. Phys. Chem. Leipzig* **22**, 289 (1887).
- [19] Zettlemayer, A.C. *NUCLEATION. Decker Co. NY. USA.* (1969).
- [20] Becker, R., Döring, W. *Ann. Phys. Leipzig* **24**, 719 (1935).
- [21] Pfann, W.F. *SOLID STATE PHYSICS. Academic Press. N.Y. USA. Vol. 4,* (1957).
- [22] Christiansen, J.A., Nielsen, A.E. *Z. Elektrochem.* **56**, 465 (1952); *Acta Chem. Scand.* **5**, 673,674 (1951).

- [23] Walton, A.G. **THE FORMATION AND PROPERTIES OF PRECIPITATES**. Wiley. N. Y. USA. (1967).
- [24] Nielsen, A.E. *J. Colloid Sci.* **10**, 576 (1955).
- [25] Walton, A.G. *Mikrochim. Acta.* **422** (1963).
- [26] Marc, R. *Z. Phys. Chem. Leipzig* **79**, 71 (1912)., *Z. Elektrochem.* **16**, 161 (1912).
- [27] Eigen, M. *Pure Appl. Chem.* **6**, 97 (1963).
- [28] Turnbull, D. *Acta Met.* **1**, 684 (1953).
- [29] Dawson, I.M. *Proc. Roy. Soc., Ser. A.* **214**, 72 (1952).
- [30] Frank, F.C. *Discuss. Faraday Soc.* **5**, 48 (1949).
- [31] Volmer, M. *Z. Phys. Chem. Leipzig* **102**, 267 (1922)., *Z. Elektrochem.* **35**, 555 (1929).
- [32] Sandell, E.B., Kolthoff, I.M. *J. Phys. Chem.* **37**, 153 (1933).
- [33] Moltzau, R., Kolthoff, I.M. *J. Phys. Chem.* **40**, 637 (1936).
- [34] Fischer, R.B. *Anal. Chim. Acta.* **22**, 501 (1960).
- [35] Stranski, I.N. *Z. Phys. Chem. Leipzig* **136**, 259 (1928).
- [36] Walton, A.G. **DISPERSION OF POWDERS IN LIQUIDS**. G.P. Parfitt Ed. Elsevier Amsterdam (1969).
- [37] Jackson, K.A. *Ind. Eng. Chem.* **57** (12), 28 (1965).
- [38] Nielsen, A.E. *Acta Chem. Scand.* **11**, 1512 (1957).
- [39] Weiser, H.B., Milligan, W.O. *Chem. Rev.* **25**, 1 (1939).
- [40] Kolthoff, I.M., Sandell, E.B., Meehan, E.J., Bruckenstein, S. **QUANTITATIVE CHEMICAL ANALYSIS**. 4a. Ed. Macmillan London (1969).
- [41] Kolthoff, I.M., Moltzau, D.R. *Chem. Rev.* **17**, 293 (1935).
- [42] Kahlweit, M. **PROCEEDINGS OF THE 6th. INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE REACTIVITY OF SOLIDS, 1968**. Mitchell, J.W., Devries, R.C., Roberts, R.W., Cannon, P. Wiley NY. USA (1969).
- [43] Kolthoff, I.M., Eggertsen, F.T. *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1412 (1941).

- [44] Kolthoff, I.M., Rosenblum, C. *J. Amer. Chem. Soc.* **58**, 121 (1936).
- [45] Kolthoff, I.M., Yotzy, H.C. *J. Amer. Chem. Soc.* **59**, 1215, 1634 (1937).
- [46] Tammann, G., Sworykin, A. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **176**, 46 (1928).
- [47] Kolthoff, I.M. *J. Phys. Chem.* **36**, 860 (1932).
- [48] Willard Hobert, H. et. al... **METODOS INSTRUMENTALES DE ANALISIS**. Gpo. Edit. Iberoamérica. México, D.F. (1991).
- [49] Skoog, D.A., West, D.M. **ANALISIS INSTRUMENTAL. SEGUNDA EDICION**. Nva. Edit. Interamericana. México, D.F. (1986).
- [50] Harris Daniel, C. **ANALISIS QUIMICO CUANTITATIVO**. Gpo. Edit. Iberoamérica. México, D.F. (1992).
- [51] Trémillon Bernard. **LA QUIMICA EN LOS DISOLVENTES NO ACUOSOS**. Ed. Bellaterra S.A. Barcelona España (1973).