

2

EDICIÓN ESPECIAL EN IMPRESIÓN DIGITAL

Skoog
West
Holler

Fundamentos de

Química Analítica



4ª EDICIÓN

EDITORIAL REVERTÉ

Elemento	Símbolo	Número atómico	Peso atómico	Elemento	Símbolo	Número atómico	Peso atómico
Actinio	Ac	89	(277)	Magnesio	Mg	12	24,312
Aluminio	Al	13	26,9815	Manganeso	Mn	25	54,9380
Americio	Am	95	(243)	Mendelevio	Md	101	(258)
Antimonio	Sb	51	121,75	Mercurio	Hg	80	200,59
Argón	Ar	18	39,948	Molibdeno	Mo	42	95,94
Arsénico	As	33	74,9216	Neodimio	Nd	60	144,24
Astato	At	85	(210)	Neón	Ne	10	20,183
Azufre	S	16	32,064	Neptunio	Np	93	(237)
Bario	Ba	56	137,34	Niobio	Nb	41	92,906
Berilio	Be	4	9,0122	Níquel	Ni	28	58,70
Berkelio	Bk	97	(247)	Nitrógeno	N	7	14,0067
Bismuto	Bi	83	208,980	Nobelio	No	102	(259)
Boro	B	5	10,811	Oro	Au	79	196,967
Bromo	Br	35	79,909	Osmio	Os	76	190,2
Cadmio	Cd	48	112,40	Oxígeno	O	8	15,9994
Calcio	Ca	20	40,08	Paladio	Pd	46	106,4
Californio	Cf	98	(251)	Plata	Ag	47	107,870
Carbono	C	6	12,01115	Platino	Pt	78	195,09
Cerio	Ce	58	140,12	Plomo	Pb	82	207,19
Cesio	Cs	55	132,905	Plutonio	Pu	94	(244)
Cloro	Cl	17	35,453	Polonio	Po	84	(209)
Cobalto	Co	27	58,9332	Potasio	K	19	39,102
Cobre	Cu	29	63,54	Praseodimio	Pr	59	140,907
Cromo	Cr	24	51,996	Prometio	Pm	61	(145)
Curio	Cm	96	(247)	Protactinio	Pa	91	231,0359
Dispro시오	Dy	66	162,50	Radio	Ra	88	(226)
Einstenio	Es	99	(252)	Radón	Rn	86	(222)
Erbio	Er	68	167,26	Renio	Re	75	186,2
Escandio	Sc	21	44,956	Rodio	Rh	45	102,905
Estaño	Sn	50	118,69	Rubidio	Rb	37	85,47
Estroncio	Sr	38	87,62	Rutenio	Ru	44	101,07
Europio	Eu	63	151,96	Samario	Sm	62	150,35
Fermio	Fm	100	(257)	Selenio	Se	34	78,96
Flúor	F	9	18,9984	Silicio	Si	14	28,086
Fósforo	P	15	30,9738	Sodio	Na	11	22,9898
Francio	Fr	87	(223)	Talio	Tl	81	204,37
Gadolinio	Gd	64	157,25	Tántalo	Ta	73	180,948
Galio	Ga	31	69,72	Tecnecio	Tc	43	(99)
Germanio	Ge	32	72,59	Telurio	Te	52	127,60
Hafnio	Hf	72	178,49	Terbio	Tb	65	158,924
Helio	He	2	4,0026	Titanio	Ti	22	47,90
Hidrógeno	H	1	1,00797	Torio	Th	90	232,038
Hierro	Fe	26	55,847	Tulio	Tm	69	168,934
Holmio	Ho	67	164,930	Uranio	U	92	238,03
Indio	In	49	114,82	Vanadio	V	23	50,942
Iodo	I	53	126,9044	Wolframio	W	74	183,85
Iridio	Ir	77	192,2	Xenón	Xe	54	131,30
Kriptón	Kr	36	83,80	Yterbio	Yb	70	173,04
Lantano	La	57	138,91	Ytrio	Y	39	88,905
Lawrencio	Lw	103	(260)	Zinc	Zn	30	65,37
Litio	Li	3	6,942	Zirconio	Zr	40	91,22
Lutecio	Lu	71	174,97				

Los números entre paréntesis indican la masa atómica del isótopo conocido más estable.

Peso fórmula

AgBr	187,78	K ₂ Cr ₂ O ₇	294,19
AgCl	143,32	K ₃ Fe(CN) ₆	329,26
Ag ₂ CrO ₄	331,73	K ₄ Fe(CN) ₆	368,38
AgI	234,77	KHC ₈ H ₄ O ₄ (ftalato)	204,23
AgNO ₃	169,87	KH(IO ₃) ₂	389,92
AgSCN	165,95	K ₂ HPO ₄	174,18
Al ₂ O ₃	101,96	KH ₂ PO ₄	136,09
Al ₂ (SO ₄) ₃	342,14	KHSO ₄	136,17
As ₂ O ₃	197,85	KI	166,01
B ₂ O ₃	69,62	KIO ₃	214,00
BaCO ₃	197,35	KIO ₄	230,00
BaCl ₂ ·2H ₂ O	244,28	KMnO ₄	158,04
BaCrO ₄	253,33	KNO ₃	101,11
Ba(IO ₃) ₂	487,14	KOH	56,11
Ba(OH) ₂	171,36	KSCN	97,18
BaSO ₄	233,40	K ₂ SO ₄	174,27
Bi ₂ O ₃	466,0	La(IO ₃) ₃	663,62
CO ₂	44,01	Mg(C ₉ H ₆ ON) ₂	312,59
CaCO ₃	100,09	MgCO ₃	84,32
CaC ₂ O ₄	128,10	MgNH ₄ PO ₄	137,35
CaF ₂	78,08	MgO	40,31
CaO	56,08	Mg ₂ P ₂ O ₇	222,57
CaSO ₄	136,14	MgSO ₄	120,37
Ce(HSO ₄) ₄	528,4	MnO ₂	86,94
CeO ₂	172,12	Mn ₂ O ₃	157,88
Ce(SO ₄) ₂	332,25	Mn ₃ O ₄	228,81
(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆	548,23	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	381,37
(NH ₄) ₄ Ce(SO ₄) ₄ ·2H ₂ O	632,6	NaBr	102,90
Cr ₂ O ₃	151,99	NaC ₂ H ₃ O ₂	82,03
CuO	79,54	Na ₂ C ₂ O ₄	134,00
Cu ₂ O	143,08	NaCl	58,44
CuSO ₄	159,60	NaCN	49,01
Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	392,14	Na ₂ CO ₃	105,99
FeO	71,85	NaHCO ₃	84,01
Fe ₂ O ₃	159,69	Na ₂ H ₂ EDTA·2H ₂ O	372,2
Fe ₃ O ₄	231,54	Na ₂ O ₂	77,98
HBr	80,92	NaOH	40,00
HC ₂ H ₃ O ₂ (ácido acético)	60,05	NaSCN	81,07
HC ₇ H ₅ O ₂ (ácido benzoico)	122,12	Na ₂ SO ₄	142,04
HCl	36,46	Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O	248,18
HClO ₄	100,46	NH ₄ Cl	53,49
H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O	126,07	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ ·H ₂ O	142,11
H ₃ IO ₆	227,94	NH ₄ NO ₃	80,04
HNO ₃	63,01	(NH ₄) ₂ SO ₄	132,14
H ₂ O	18,015	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	228,18
H ₂ O ₂	34,01	NH ₄ VO ₃	116,98
H ₃ PO ₄	98,00	Ni(C ₄ H ₇ O ₂ N ₂) ₂	288,93
H ₂ S	34,08	PbCrO ₄	323,18
H ₂ SO ₃	82,08	PbO	223,19
H ₂ SO ₄	98,08	PbO ₂	239,19
HgO	216,59	PbSO ₄	303,25
Hg ₂ Cl ₂	472,09	P ₂ O ₅	141,94
HgCl ₂	271,50	Sb ₂ S ₃	339,69
KBr	119,01	SiO ₂	60,08
KBrO ₃	167,01	SnCl ₂	189,60
KCl	74,56	SnO ₂	150,69
KClO ₃	122,55	SO ₂	64,06
KCN	65,12	SO ₃	80,06
K ₂ CrO ₄	194,20	Zn ₂ P ₂ O ₇	304,68

Grupo
I A

Hidrógeno 1 H 1,00797											VII A	VIII														
Litio 3 Li 6,942	II A										III A	IV A	V A	VI A												
Sodio 11 Na 22,9898	Berilio 4 Be 9,0122											Boro 5 B 10,811	Carbono 6 C 12,01115	Nitrógeno 7 N 14,0067	Oxígeno 8 O 15,9994	Flúor 9 F 18,9984	Neón 10 Ne 20,183									
Magnesio 12 Mg 24,312											Aluminio 13 Al 26,9815	Silicio 14 Si 28,086	Fósforo 15 P 30,9738	Azufre 16 S 32,064	Cloro 17 Cl 35,453	Argón 18 Ar 39,948										
Potasio 19 K 39,102	Calcio 20 Ca 40,08	III B										Galio 31 Ga 69,72	Germanio 32 Ge 72,59	Arsénico 33 As 74,9216	Selenio 34 Se 78,96	Bromo 35 Br 79,909	Kriptón 36 Kr 83,80									
Rubidio 37 Rb 85,4678	Estroncio 38 Sr 87,62	IV B										Indio 49 In 114,82	Estaño 50 Sn 118,69	Antimonio 51 Sb 121,75	Telurio 52 Te 127,60	Iodo 53 I 126,9044	Xenón 54 Xe 131,30									
Cesio 55 Cs 132,905	Bario 56 Ba 137,34	V B										Cadmio 48 Cd 112,40	Mercurio 80 Hg 200,59	Plomo 82 Pb 207,19	Polonio 84 Po (209)	Astato 85 At (210)	Radón 86 Rn (222)									
Francio 87 Fr (223)	Radio 88 Ra (226)	VI B										Cobalto 27 Co 58,9332	Níquel 28 Ni 58,70	Cobre 29 Cu 63,54	Plata 47 Ag 107,870	Oro 79 Au 196,967										
												VIII B														
												VII B														
												Manganeso 25 Mn 54,9380			Tecnecio 43 Tc (98)			Rodio 45 Rh 102,9055			Iridio 77 Ir 192,2			Unnilennium 109 Uue (266)		
												Cromo 24 Cr 51,996			Molibdeno 42 Mo 95,94			Renio 75 Re 186,2			Unnilseptium 107 Uus (262)					
												Vanadio 23 V 50,942			Niobio 41 Nb 92,9064			Tántalo 73 Ta 180,948			Unnilquadium 105 Unq (261)					
												Titanio 22 Ti 47,90			Zirconio 40 Zr 91,224			Hafnio 72 Hf 178,49			Actinio 89 *Ac (227)					
												Escandio 21 Sc 44,956			Ytrio 39 Y 88,9059			Lantano 57 *La 138,91								

 Metales

 Metaloides

 No metales

* Serie de lantánidos

Cerio 58 Ce 140,12	Praseodimio 59 Pr 140,907	Neodimio 60 Nd 144,24	Prometio 61 Pm (145)	Samario 62 Sm 150,35	Europio 63 Eu 151,96	Gadolinio 64 Gd 157,25	Terbio 65 Tb 158,924	Disprosio 66 Dy 162,50	Holmio 67 Ho 164,930	Erbio 68 Er 167,26	Tulio 69 Tm 168,934	Yterbio 70 Yb 173,04	Lutecio 71 Lu 174,97
------------------------------------	---	---------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	--	--------------------------------------	--	--------------------------------------	------------------------------------	-------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------

* Serie de actínidos

Torio 90 Th 232,038	Protactinio 91 Pa 231,0359	Uranio 92 U 238,03	Neptunio 93 Np (237)	Plutonio 94 Pu (244)	Americio 95 Am (243)	Curio 96 Cm (247)	Berkelio 97 Bk (247)	Californio 98 Cf (251)	Einsteinio 99 Es (252)	Fermio 100 Fm (257)	Mendelevio 101 Md (258)	Nobelio 102 No (259)	Lawrencio 103 Lr (260)
-------------------------------------	--	------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------------	--	--	-------------------------------------	---	--------------------------------------	--

Fundamentos de

Química Analítica

EDICIÓN ESPECIAL EN IMPRESIÓN DIGITAL

Fundamentos de

Química Analítica

4ª EDICION

Douglas A. Skoog

Stanford University

Donald M. West

San Jose State University

F. James Holler

University of Kentucky



EDITORIAL
REVERTÉ

Barcelona · Bogotá · Buenos Aires · México

Título de la obra original:

Fundamentals of Analytical Chemistry, Sixth Edition.

Edición original en lengua inglesa publicada por:

Saunders College Publishing. A Harcourt Brace Jovanovich College Publisher.

Copyright © by Saunders College Publishing.

Versión española por:

Dr. Vicente Berenguer Navarro

Catedrático de Química Analítica. Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de Alicante.

Con la colaboración de:

M^a Soledad Prats Moya

Profesora asociada del Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias de Alicante.

Edición en papel:

© Editorial Reverté, S. A., 1997

ISBN 978-84-291-7555-4

Edición e-book (PDF):

© Editorial Reverté, S. A., 2020

ISBN 978-84-291-9453-1

Propiedad de:

EDITORIAL REVERTÉ, S.A.

Loreto, 13-15, Local B

08029 Barcelona

Reservados todos los derechos. La reproducción total o parcial de esta obra, por cualquier medio o procedimiento, comprendidos la reprografía y el tratamiento informático, y la distribución de ejemplares de ella mediante alquiler o préstamo públicos, queda rigurosamente prohibida, sin la autorización escrita de los titulares del copyright, bajo las sanciones establecidas por las leyes.

Edición en español

PREFACIO

La cuarta edición de *Fundamentos de Química Analítica*, como sus predecesoras, es un texto de introducción, diseñado primariamente para un curso de uno o dos semestres de estudiantes de Química. A partir de la publicación de la quinta edición, el campo de la Química Analítica ha continuado creciendo, extendiendo sus aplicaciones en Biología, Medicina, Ciencias de los Materiales, Ecología y otros campos de la ciencia. El contenido de los cursos de Química Analítica varía de un Centro a otro, y depende de los medios disponibles, del tiempo destinado a la Química Analítica en los planes de estudio y del criterio de cada profesor. Teniendo presente todo esto, es como hemos diseñado la sexta edición de *Fundamentos de Química Analítica*, de manera que constituya una base versátil, en módulos, para cursos de Química Analítica.

Objetivos

Un objetivo importante de este texto es dar una base rigurosa sobre aquellos principios químicos que son de primordial importancia en Química Analítica. Un segundo objetivo es ayudar a adquirir criterios en la difícil tarea de juzgar la exactitud y la precisión de datos experimentales, mostrando cómo estos juicios pueden ser aquilatados aplicando métodos estadísticos. Un tercer objetivo es dar una visión del amplio espectro de técnicas de la Química Analítica moderna. Una última finalidad es adiestrar en los trabajos de laboratorio, de modo que los estudiantes adquieran confianza de que son capaces de obtener datos analíticos de gran calidad.

Contenido

El material de este texto abarca tanto los aspectos fundamentales como los prácticos del análisis químico. Después de la breve introducción del capítulo 1, los capítulos 2 y 3 presentan temas de Estadística y de análisis de datos, que son importantes en Química Analítica. En los capítulos 4 y 5 se presenta una visión global del análisis gravimétrico y volumétrico clásicos. La teoría de disoluciones acuosas, actividades, y equilibrios químicos se detalla en los capítulos 6-8. En los capítulos 9-16, se considera la teoría y práctica de diversos métodos de análisis volumétrico. Los capítulos 17-19 cubren varios métodos eléctricos como la potenciometría y la voltimetría. Los capítulos 20-24 versan sobre varios métodos espectroscópicos. Les sigue el capítulo 25, que trata de aspectos cinéticos de la Química Analítica. Las separaciones analíticas se consideran después en los capítulos 26-28. Los aspectos prácticos de preparación y análisis de muestras reales se detallan en los capítulos 29-32. Finalmente, los capítulos 33 y 34 explican los equipos y la práctica del análisis químico, así como los procedimientos detallados de muchos análisis específicos.

Hemos incluido muchos recuadros en el texto para ayudar al estudio y dar una herramienta de enseñanza versátil.

- **Organización** *Los Fundamentos de Química Analítica* facilita una progresión gradual desde asuntos teóricos a prácticos de la Química Analítica. Cada capítulo se organiza como una unidad de aprendizaje; muchos capítulos constituyen una unidad independiente, permitiendo así a los profesores incluirlos u omitirlos, en función del tiempo y de los medios de que dispongan.
- **Ecuaciones importantes** Las ecuaciones que se han considerado más importantes han sido subrayadas con un recuadro de color para resaltarlas y verlas con facilidad.
- **Nivel matemático** La mayoría de los desarrollos de la teoría del análisis químico requiere sólo un conocimiento elemental del álgebra de bachillerato. Pocos de los conceptos que se presentan requieren un cálculo básico diferencial e integral.
- **Ejemplos desarrollados** Un gran número de ejemplos resueltos sirven de ayuda para comprender los conceptos de Química Analítica. Los ejemplos son también modelo de solución de los problemas que se encuentran al final de la mayoría de los capítulos.
- **Problemas** Un extenso surtido de problemas y cuestiones se incluye al final de la mayoría de los capítulos. Al final del libro se dan las soluciones de aproximadamente la mitad de los problemas.
- **Apéndices y guardas** En los apéndices se incluyen referencias importantes de Química Analítica, tablas de constantes químicas, medios de filtración, un apartado para el uso de logaritmos y números exponenciales, un apartado sobre normalidades y equivalentes (términos que no se utilizan dentro del texto), una lista de compuestos recomendados para la preparación de patrones, y deducciones de las expresiones de propagación de errores de medidas.

En las guardas se hallan tablas a todo color de indicadores químicos, un gráfico del espectro electromagnético, una tabla de números y pesos atómicos, una tabla de los pesos fórmula comunes y una tabla periódica de los elementos.

Cambios en la cuarta edición

Los usuarios de ediciones anteriores de este texto encontrarán numerosos cambios, no sólo en el contenido sino también en el formato y el estilo. Asimismo, he-

mos puesto mayor énfasis en incluir unidades en los cálculos químicos, utilizando el análisis dimensional como comprobación de que son correctos. Se han realizado muchos cambios, respondiendo a sugerencias de censores y colegas.

Contenido

- El capítulo 19 (Voltimetría) se ha escrito de nuevo, para reflejar la importancia que ha adquirido la Voltimetría hidrodinámica frente a la Polarografía clásica.
- El material sobre Espectroscopia de Fluorescencia Molecular se ha agrupado en un nuevo capítulo 23, para mantener la estructura modular y acortar los capítulos.
- El capítulo 14 (Introducción a la Electroquímica) se ha vuelto a escribir en gran parte, añadiéndole otras muchas figuras.
- Aproximadamente el 30% de los problemas del texto son nuevos o revisados.

Formato

- **Estilo** Hemos hecho numerosos cambios de estilo y formato para hacer el texto más agradable y de fácil lectura. Durante todo el texto, hemos intentado usar frases cortas, palabras sencillas, y la voz activa. Hemos acertado también los capítulos, aumentando su número, de forma que los estudiantes no se vean agobiados por la cantidad de materia que deben dominar en una sesión. Se debe introducir algo de vocabulario cuando se inicia el estudio de un tema nuevo, pero hemos intentado evitar la jerga siempre que ha sido posible.
- **Notas al margen** Otra innovación de esta versión de *Fundamentos en Química Analítica* es la utilización de notas en el margen a través de todo el texto. Estas notas incluyen definiciones importantes, puntos de particular importancia, esquemas y fotografías de equipos, notas históricas, y cuestiones que hagan pensar.
- **Recuadros** También es nuevo en este libro una serie de "recuadros", que de forma destacada contienen deducciones de ecuaciones, explicaciones de los puntos teóricos más difíciles, y notas históricas. Se deja al criterio de los profesores considerar estos materiales como lecturas opcionales o exigirlos, según el nivel y los objetivos del curso.
- **Ilustraciones** Se han añadido en esta edición muchas ilustraciones y fotografías. También hemos incluido láminas a todo color, para mostrar de una manera espectacular importantes cambios de color, fenómenos químicos, y componentes de equipos.
- **Esbozos biográficos** Es una novedad en la cuarta edición la inclusión de esbozos biográficos de personajes, cuyo trabajo contribuyó al desarrollo de la Química Analítica. Cada esbozo bibliográfico va acompañado de una foto o de un sello de correos con su retrato. Para los aficionados a la filatelia, los sellos de correos están reproducidos a todo color en las láminas de color insertadas al final de cada tomo.

Complementos

- **Manual del profesor** El manual del profesor es una colección de las soluciones razonadas de los problemas del texto.
- **Transparencias** Se pueden conseguir unas 50 transparencias para proyector. Muchas de las transparencias contienen diversas figuras tomadas del texto.
- **Aplicaciones para ordenador** Se puede conseguir un libro complementario, titulado *MathCAD Applications for Analytical Chemistry*. MathCAD® es un

cuaderno de Matemáticas concebido como herramienta de cálculo y como ayuda para resolver ecuaciones, que permitan al estudiante hacer muchos cálculos de Química Analítica de forma rápida y precisa. Los resultados se pueden representar fácilmente, imprimir, y preparar para cálculos de ordenador, aumentando así la comprensión de los alumnos de los conceptos presentados en *Fundamentos de Química Analítica*. MathCAD se puede conseguir tanto para la versión de ordenadores IBM-PC, como para ordenadores Macintosh, existiendo una versión barata para estudiantes para IBM-PC. *MathCAD Applications for Analytical Chemistry* enseña de forma gradual a los estudiantes la estructura de los comandos del MathCAD, introduciendo la sintaxis del programa a medida que se necesita para realizar los cálculos estadísticos, resolver sistemas de ecuaciones de equilibrio, efectuar análisis por mínimos cuadrados, analizar mezclas multicomponentes utilizando regresión lineal múltiple, y también para realizar muchas de las tareas de cálculo numérico y gráfico.

Reconocimientos

Deseamos expresar nuestra gratitud a los comentarios y sugerencias de cuantos han revisado el manuscrito en las diversas fases de su elaboración: al Profesor John P. Walters, del Colegio Universitario St. Olaf; al Profesor Frank Guthrie, del Instituto de Tecnología Rose-Hulman; y al Profesor Larry Sveum, de la Universidad Highlands de New Mexico.

Nuestro agradecimiento también a los profesores C. Marvin Lang y a Gary Shulfer, de la Universidad de Wisconsin de Stevens Points, por facilitarnos diapositivas en color de los sellos de correos que aparecen en las láminas a color y en las notas al margen del libro.

Finalmente, deseamos dar las gracias a todas las personas de la Editorial Saunders College por su amable ayuda para llevar a cabo este proyecto en un tiempo récord. Entre ellos, a la directora jefe del proyecto, Margaret Mary Anderson; a la directora de impresión, Becca Gruliow; a la directora artística, Doris Bruey, y a la jefe de producción, Charlene Squibb. Nuestro agradecimiento también al editor John Vondeling y a la directora de promociones, Jennifer Bortel.

Douglas A. Skoog
Donald M. West
F. James Holler

SUMARIO

TOMO I

- **CAPÍTULO 1** Introducción 1
- **CAPÍTULO 2** Errores en análisis químico 7
- **CAPÍTULO 3** Evaluación estadística de datos 35
- **CAPÍTULO 4** Métodos gravimétricos de análisis 65
- **CAPÍTULO 5** Métodos volumétricos de análisis 95
- **CAPÍTULO 6** Química de las disoluciones acuosas 119
- **CAPÍTULO 7** Actividades y coeficientes de actividad 147
- **CAPÍTULO 8** Un método sistemático para hacer el cálculo de equilibrio 161
- **CAPÍTULO 9** Valoraciones de precipitación con nitrato de plata 197
- **CAPÍTULO 10** Teoría de las valoraciones de neutralización 217
- **CAPÍTULO 11** Curvas de valoración de sistemas ácido/base complejos 243
- **CAPÍTULO 12** Aplicaciones de valoraciones de neutralización 267
- **CAPÍTULO 13** Valoraciones de formación de complejos 291
- **CAPÍTULO 14** Introducción a la electroquímica 315
- **CAPÍTULO 15** Teoría de las valoraciones de oxidación/reducción 349
- **CAPÍTULO 16** Aplicaciones de las valoraciones de oxidación/reducción 373
- **APÉNDICE 1** Selección de referencias bibliográficas de química analítica A-1
- **APÉNDICE 2** Constantes del producto de solubilidad A-5

- **APÉNDICE 3** Constantes de disociación de ácidos A-7
- **APÉNDICE 4** Constantes de disociación de bases A-9
- **APÉNDICE 5** Constantes parciales de formación A-11
- **APÉNDICE 6** Algunos potenciales estándar y formales de electrodo A-13
- **APÉNDICE 7** Designación y porosidad de los crisoles de filtración A-17
- **APÉNDICE 8** Designación de papeles de filtro sin cenizas A-19
- **APÉNDICE 9** Uso de números exponenciales A-21
- **APÉNDICE 10** Cálculos volumétricos utilizando normalidad y peso equivalente A-25
- **APÉNDICE 11** Compuestos recomendados para preparar disoluciones estándar de algunos elementos frecuentes A-33
- **APÉNDICE 12** Deducción de las ecuaciones de propagación de error A-35
- **ÍNDICE ALFABÉTICO** I-1

TOMO II

- **CAPÍTULO 17** Métodos potenciométricos 401
- **CAPÍTULO 18** Métodos electrogravimétricos y culombimétricos 441
- **CAPÍTULO 19** Voltametría 471
- **CAPÍTULO 20** Introducción a los métodos espectroscópicos de análisis 507
- **CAPÍTULO 21** Instrumentos usados en espectroscopía óptica 535
- **CAPÍTULO 22** Espectroscopía de absorción molecular 561
- **CAPÍTULO 23** Espectroscopía de fluorescencia molecular 603
- **CAPÍTULO 24** Espectroscopía atómica basada en radiación ultravioleta y visible 613
- **CAPÍTULO 25** Métodos cinéticos de análisis 639
- **CAPÍTULO 26** Introducción a los métodos cromatográficos 663
- **CAPÍTULO 27** Cromatografía gas-líquido 691
- **CAPÍTULO 28** Cromatografía líquida de alta resolución 709
- **CAPÍTULO 29** Análisis de muestras reales 735
- **CAPÍTULO 30** Preparación de muestras para el análisis 747
- **CAPÍTULO 31** Descomposición y disolución de muestras 761
- **CAPÍTULO 32** Eliminación de interferencias 773
- **CAPÍTULO 33** Reactivos, aparatos y operaciones unitarias en Química Analítica 793
- **CAPÍTULO 34** Selección de métodos analíticos 831
- **APÉNDICE 1** Selección de referencias bibliográficas de Química Analítica A-1
- **APÉNDICE 2** Constantes del producto de solubilidad A-5

- **APÉNDICE 3** Constantes de disociación de ácidos A-7
- **APÉNDICE 4** Constantes de disociación de bases A-9
- **APÉNDICE 5** Constantes parciales de formación A-11
- **APÉNDICE 6** Algunos potenciales estándar y formales de electrodo A-13
- **APÉNDICE 7** Designación y porosidad de los crisoles de filtración A-17
- **APÉNDICE 8** Designación de papeles de filtro sin cenizas A-19
- **APÉNDICE 9** Uso de números exponenciales A-21
- **APÉNDICE 10** Cálculos volumétricos utilizando normalidad y peso equivalente A-25
- **APÉNDICE 11** Compuestos recomendados para preparar disoluciones estándar de algunos elementos frecuentes A-33
- **APÉNDICE 12** Deducción de las ecuaciones de propagación de error A-35
- **RESPUESTAS A CUESTIONES Y PROBLEMAS** R-1
- **ÍNDICE ALFABÉTICO** I-1

ÍNDICE ANALÍTICO

- CAPÍTULO 17 MÉTODOS POTENCIOMÉTRICOS 401**
- 17.1 Principios generales 402
 - 17.2 Electrodo de referencia 403
 - 17.3 Potenciales de unión líquida 405
 - 17.4 Electrodo indicador 406
 - 17.5 Instrumentos para la medida de potenciales de células 423
 - 17.6 Medidas potenciométricas directas 423
 - 17.7 Valoraciones potenciométricas 432
 - 17.8 Determinación de constantes de equilibrio de reacciones ácido/base, precipitación y formación de complejos a partir de medidas de potencial de electrodo 437
 - Cuestiones y problemas 438
- CAPÍTULO 18 MÉTODOS ELECTROGRAVIMÉTRICOS Y CULOMBIMÉTRICOS 441**
- 18.1 Efecto de la corriente sobre los potenciales de célula 442
 - 18.2 Selectividad de potencial de métodos electrolíticos 448
 - 18.3 Métodos electrogravimétricos de análisis 449
 - 18.4 Métodos culombimétricos de análisis 455
 - Cuestiones y problemas 466
- CAPÍTULO 19 VOLTAMETRÍA 471**
- 19.1 Señales de excitación en voltametría 473
 - 19.2 Voltametría de barrido lineal 473
 - 19.3 Métodos polarográficos y voltamétricos de impulsos 497
 - 19.4 Métodos de redisolución (*stripping*) 502
 - Cuestiones y problemas 505

CAPÍTULO 20	INTRODUCCIÓN A LOS MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS DE ANÁLISIS	507
20.1	Propiedades de la radiación electromagnética	508
20.2	Espectro electromagnético	511
20.3	Absorción de radiación	511
20.4	Emisión de radiación electromagnética	526
	Cuestiones y problemas	531
CAPÍTULO 21	INSTRUMENTOS PARA ESPECTROSCOPIA ÓPTICA	535
21.1	Componentes instrumentales	536
21.2	Instrumentos espectroscópicos	554
	Cuestiones y problemas	559
CAPÍTULO 22	ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN MOLECULAR	561
22.1	Espectroscopía de absorción ultravioleta y visible	562
22.2	Espectroscopía de absorción en el infrarrojo	585
22.3	Automatización de métodos fotométricos y espectrofotométricos	590
	Cuestiones y problemas	598
CAPÍTULO 23	ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA MOLECULAR	603
23.1	Teoría de la fluorescencia molecular	604
23.2	Influencia de la concentración en la intensidad de fluorescencia	607
23.3	Instrumentos de fluorescencia	608
23.4	Aplicaciones de los métodos de fluorescencia	609
	Cuestiones y problemas	611
CAPÍTULO 24	ESPECTROSCOPIA ATÓMICA BASADA EN RADIACIÓN ULTRAVIOLETA Y VISIBLE	613
24.1	Comparación de los métodos espectroscópicos atómicos y moleculares	615
24.2	Espectroscopía atómica basada en atomización por llama	615
24.3	Métodos de absorción atómica con atomizadores electrotrémicos	631
24.4	Métodos de emisión atómica basados en atomización en plasma	633
	Cuestiones y problemas	637
CAPÍTULO 25	MÉTODOS CINÉTICOS DE ANÁLISIS	639
25.1	Velocidades de las reacciones químicas. Leyes de velocidad	641
25.2	Determinación de velocidades de reacción	651
25.3	Aplicaciones de métodos cinéticos	658
	Cuestiones y problemas	661
CAPÍTULO 26	INTRODUCCIÓN A LOS MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS	663
26.1	Descripción general de la cromatografía	664
26.2	Velocidades de migración de solutos	667
26.3	Eficacia de una columna cromatográfica	670

- 26.4 Optimización del funcionamiento de la columna 680
- 26.5 Resumen de relaciones importantes en cromatografía 686
- 26.6 Aplicaciones de la cromatografía 686
- Cuestiones y problemas 689
- CAPÍTULO 27 CROMATOGRAFÍA GAS-LÍQUIDO 691**
- 27.1 Principios de la cromatografía gas-líquido 692
- 27.2 Instrumentos usados en cromatografía gas-líquido 693
- 27.3 Fases líquidas en cromatografía gas-líquido 701
- 27.4 Aplicaciones de la cromatografía gas-líquido 704
- 27.5 Aplicaciones típicas de la cromatografía de gases 705
- Cuestiones y problemas 707
- CAPÍTULO 28 CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN 709**
- 28.1 Instrumentos usados en cromatografía líquida de alta resolución 711
- 28.2 Cromatografía de reparto de alta resolución 715
- 28.3 Cromatografía de adsorción de alta resolución 718
- 28.4 Cromatografía iónica de alta resolución 718
- 28.5 Cromatografía de exclusión por tamaño de alta resolución 723
- 28.6 Comparación entre la cromatografía líquida de alta resolución y la cromatografía gas-líquido 724
- 28.7 Cromatografía de fluidos supercríticos 725
- 28.8 Cromatografía plana 730
- Cuestiones y problemas 732
- CAPÍTULO 29 ANÁLISIS DE MUESTRAS REALES 735**
- 29.1 Elección de un método para analizar muestras reales 738
- 29.2 Exactitud alcanzable en el análisis de materiales complejos 743
- CAPÍTULO 30 PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA EL ANÁLISIS 747**
- 30.1 Muestreo 748
- 30.2 Humedad en las muestras 756
- 30.3 Determinación de agua en las muestras 759
- Cuestiones y problemas 759
- CAPÍTULO 31 DESCOMPOSICIÓN Y DISOLUCIÓN DE MUESTRAS 761**
- 31.1 Algunas consideraciones generales 762
- 31.2 Reactivos acuosos para disolver o descomponer muestras 763
- 31.3 Descomposición de muestras con sólidos fundidos 764
- 31.4 Descomposición de compuestos orgánicos previa a un análisis elemental 766
- Cuestiones y problemas 771
- CAPÍTULO 32 ELIMINACIÓN DE INTERFERENCIAS 773**
- 32.1 Naturaleza del proceso de separación 774
- 32.2 Separación por precipitación 775
- 32.3 Métodos de extracción 778

32.4	Aplicaciones de los procedimientos de extracción	783
32.5	Separaciones por intercambio iónico	788
32.6	Separación de especies inorgánicas por destilación	788
	Cuestiones y problemas	789
CAPÍTULO 33	REACTIVOS, APARATOS Y OPERACIONES UNITARIAS EN QUÍMICA ANALÍTICA	793
33.1	Selección y manipulación de reactivos y otras sustancias químicas	794
33.2	Limpieza y rotulación del material de laboratorio	795
33.3	Evaporación de líquidos	795
33.4	Medida de masa	796
33.5	Equipos y manipulaciones relacionadas con la pesada	804
33.6	Valoraciones por pesada	807
33.7	Equipo y manipulaciones para filtrar y calcinar	808
33.8	Medidas de volumen	815
33.9	Calibrado del material volumétrico	824
33.10	Cuaderno de laboratorio	827
33.11	Seguridad en el laboratorio	829
CAPÍTULO 34	SELECCIÓN DE MÉTODOS ANALÍTICOS	831
34.1	Métodos gravimétricos de análisis	833
34.2	Valoraciones de precipitación	838
34.3	Valoraciones de neutralización	840
34.4	Valoraciones de formación de complejos con EDTA	847
34.5	Valoraciones de oxidación-reducción con permanganato potásico	850
34.6	Valoraciones yodimétricas	856
34.7	Métodos yodométricos de análisis	858
34.8	Valoraciones con bromato potásico	862
34.9	Métodos potenciométricos	864
34.10	Métodos electrogravimétricos	869
34.11	Valoraciones culombimétricas	871
34.12	Voltimetría	872
34.13	Métodos basados en la absorción de radiación	875
34.14	Fluorescencia molecular	879
34.15	Espectroscopía atómica	880
34.16	Separación de cationes por intercambio iónico	882
34.17	Cromatografía gas-líquido	884
APÉNDICE 1	SELECCIÓN DE REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS DE QUÍMICA ANALÍTICA	A-1
APÉNDICE 2	CONSTANTES DEL PRODUCTO DE SOLUBILIDAD	A-5
APÉNDICE 3	CONSTANTES DE DISOCIACIÓN DE ÁCIDOS	A-7
APÉNDICE 4	CONSTANTES DE DISOCIACIÓN DE BASES	A-9
APÉNDICE 5	CONSTANTES PARCIALES DE FORMACIÓN	A-11

APÉNDICE 6	ALGUNOS POTENCIALES ESTÁNDAR Y FORMALES DE ELECTRODO	A-13
APÉNDICE 7	DESIGNACIÓN Y POROSIDAD DE LOS CRISOLES DE FILTRACIÓN	A-17
APÉNDICE 8	DESIGNACIÓN DE PAPELES DE FILTRO SIN CENIZAS	A-19
APÉNDICE 9	USO DE NÚMEROS EXPONENCIALES	A-21
APÉNDICE 10	CÁLCULOS VOLUMÉTRICOS UTILIZANDO NORMALIDAD Y PESO EQUIVALENTE	A-25
APÉNDICE 11	COMPUESTOS RECOMENDADOS PARA PREPARAR DISOLUCIONES ESTÁNDAR DE ALGUNOS ELEMENTOS FRECUENTES	A-33
APÉNDICE 12	DEDUCCIÓN DE LAS ECUACIONES DE PROPAGACIÓN DE ERROR	A-35
RESPUESTAS A CUESTIONES Y PROBLEMAS		R-1
ÍNDICE ALFABÉTICO		I-1

MÉTODOS

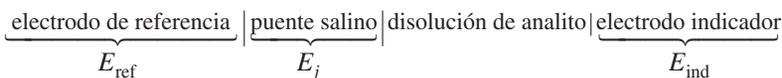
POTENCIOMÉTRICOS

17.1	PRINCIPIOS GENERALES	402	
17.2	ELECTRODOS DE REFERENCIA	403	
17.2.1	Electrodos de calomelanos	403	
17.2.2	Electrodos de plata/cloruro de plata	405	
17.3	POTENCIALES DE UNIÓN LÍQUIDA	405	
17.4	ELECTRODOS INDICADORES	406	
17.4.1	Electrodos indicadores metálicos	406	
17.4.2	Electrodos de membrana	408	
17.4.3	Electrodo de vidrio de medida de pH	408	
17.4.4	Electrodos de vidrio para cationes distintos del protón	416	
17.4.5	Electrodos de membrana líquida	416	
17.4.6	Electrodos de membrana cristalina	420	
17.4.7	Sondas sensibles a gases	421	
17.5	INSTRUMENTOS PARA LA MEDIDA DE POTENCIALES DE CÉLULAS	423	
17.6	MEDIDAS POTENCIOMÉTRICAS DIRECTAS	423	
17.6.1	Convención de signos y ecuaciones en potenciometría directa	425	
17.6.2	Método de calibrado de electrodo	426	
17.6.3	Método de adición de estándar	428	
17.6.4	Medidas potenciométricas de pH con un electrodo de vidrio	429	
17.7	VALORACIONES POTENCIOMÉTRICAS	432	
17.7.1	Detección del punto final	433	
17.7.2	Valoraciones potenciométricas de precipitación	434	
17.7.3	Valoraciones de formación de complejos	435	
17.7.4	Valoraciones de neutralización	435	
17.7.5	Valoraciones de oxidación/reducción	437	
17.8	DETERMINACIÓN DE CONSTANTES DE EQUILIBRIO DE REACCIONES ÁCIDO/BASE, PRECIPITACIÓN Y FORMACIÓN DE COMPLEJOS A PARTIR DE MEDIDAS DE POTENCIAL DE ELECTRODO	437	
	CUESTIONES Y PROBLEMAS	438	

En el capítulo 14 vimos que el potencial de un electrodo respecto al electrodo estándar de hidrógeno viene determinado por la concentración de una o más especies presentes en la disolución en que se sumerge el electrodo. Este capítulo trata de la medida de los potenciales de electrodo y cómo se usan estos datos para determinar la concentración de los analitos.¹ Los métodos analíticos basados en las medidas de potencial se llaman *métodos potenciométricos*.

17.1 PRINCIPIOS GENERALES

En el recuadro 14-3 indicamos que no se pueden determinar en el laboratorio los valores absolutos de los potenciales de semirreacciones aisladas. Es decir, solamente se pueden obtener experimentalmente los potenciales *de célula*. La figura 17-1 muestra una célula típica para análisis potenciométrico. Esta célula se puede representar como



El *electrodo de referencia* en este diagrama es un potencial de electrodo perfectamente conocido E_{ref} , que es independiente de la concentración del analito o de cualquier otro ion de la disolución en estudio. Por convención, el electrodo de referencia se toma siempre como ánodo en las medidas potenciométricas; el *electrodo indicador* se sumerge en la disolución del analito y genera un potencial E_{ind} que depende de la actividad del analito. La mayoría de los electrodos indicadores utilizados en potenciometría son muy selectivos en sus respuestas. El tercer componente de una célula electroquímica es un puente salino, que impide que los componentes de la disolución del analito se mezclen con los del electrodo de referen-

Los electrodos de referencia *siempre* se tratan como ánodos en este texto.

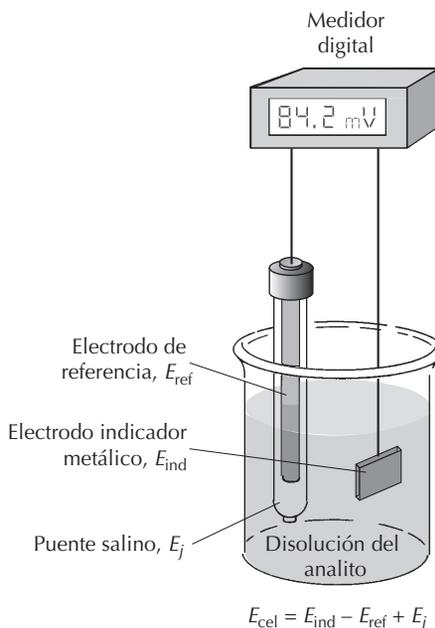


FIGURA 17-1

Célula para un análisis potenciométrico.

¹Para mayor información sobre métodos potenciométricos, ver E. P. Serjeant, *Potentiometry and Potentiometric Titrations*. New York: Wiley, 1984.

cia. Como se advirtió en el capítulo 14, se genera un potencial E_j a través de las dos uniones líquidas que constituyen el puente salino.

El potencial de la célula que acabamos de considerar viene dado por la ecuación

$$E_{\text{cel}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + E_j \quad (17.1)$$

El primer término a la derecha contiene la información que buscamos sobre la concentración del analito. Un análisis potenciométrico, pues, comprende medir el potencial de una célula, corregir este potencial con los potenciales de referencia y de unión, y calcular la concentración del analito a partir del potencial del electrodo indicador.

En los apartados que siguen consideraremos el origen de los tres potenciales que aparecen en el segundo miembro de la ecuación 17-1.

17.2 ELECTRODOS DE REFERENCIA

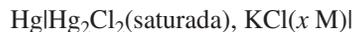
El electrodo de referencia ideal tiene un potencial que es exactamente conocido, constante y completamente insensible a la composición de la disolución del analito. Además, un electrodo de referencia debe ser robusto y fácil de montar, y debe mantener un potencial constante al paso de pequeñas corrientes.

El electrodo estándar de hidrógeno es el electrodo de referencia universal, respecto al cual se dan los potenciales relativos de semicélula. Ahora bien, para que funcione un electrodo de hidrógeno se necesita una corriente de hidrógeno, que tiene cierto peligro, y la preparación y mantenimiento de una superficie platinizada es difícil. Por todo ello, con frecuencia el electrodo estándar de hidrógeno se sustituye por electrodos de referencia secundarios más cómodos. Se han determinado cuidadosamente los potenciales de estos electrodos de referencia secundarios frente al electrodo estándar de hidrógeno, de modo que los datos obtenidos con estos electrodos pueden transformarse en datos referidos al electrodo estándar de hidrógeno.

Un electrodo de hidrógeno rara vez se utiliza como electrodo de referencia para medidas potenciométricas ordinarias debido a que es algo incómodo y tiene el peligro de inflamación.

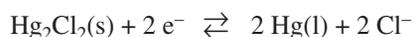
17.2.1 Electrodos de calomelanos

Un electrodo de calomelanos puede representarse esquemáticamente del siguiente modo



donde x representa la concentración molar de cloruro potásico en la disolución. Son comunes tres concentraciones de cloruro potásico, 0,1 M, 1 M, y saturada (alrededor de 4,6 M). El electrodo saturado de calomelanos (SCE) es el que más se utiliza, porque se prepara muy fácilmente. Su principal desventaja es que tiene un coeficiente de temperatura algo alto, pero esto sólo es importante en raras circunstancias cuando ocurren cambios sustanciales de temperatura durante una medida. El potencial *de electrodo* del electrodo de calomelanos saturado es 0,2444 V a 25°C.

La reacción de electrodo en las semicélulas de calomelanos es



En un electrodo de calomelanos saturado, el término “saturado” se refiere a la concentración de KCl. Todos los electrodos de calomelanos están saturados de Hg_2Cl_2 (calomelanos).

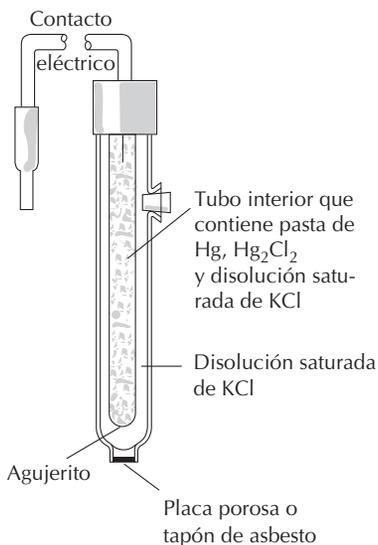


FIGURA 17-2

Esquema de un electrodo comercial de calomelanos saturado típico.

La tabla 17-1 recoge la composición y potencial de electrodo de los electrodos más comunes de calomelanos. Nótese, que las tres semicélulas difieren sólo en su concentración de cloruro potásico; todas están saturadas de cloruro de mercurio (I).

El electrodo de calomelanos saturado, que se muestra en la figura 17-2, es un electrodo típico comercial. Consta de un tubo exterior de 5 a 15 cm de longitud, y de 0,5 a 1,0 cm de diámetro; y un tubo interior que contiene una pasta de mercurio y cloruro de mercurio (I) en cloruro potásico saturado, y que está conectado a la disolución saturada de cloruro potásico que se encuentra en el tubo exterior mediante un orificio pequeño. El contacto con la disolución del analito se hace a través de un disco fritado, fibra porosa o una pieza de vicor poroso ("vidrio sediento") sellado en el extremo del tubo exterior.

La figura 17-3 muestra un electrodo de calomelanos saturado que se puede construir con materiales que existen en un laboratorio. Un puente salino (apartado 14.1.2) proporciona el contacto eléctrico con la disolución del analito.

TABLA 17-1
POTENCIALES DE ELECTRODO DE ELECTRODOS DE REFERENCIA EN FUNCIÓN DE LA COMPOSICIÓN Y LA TEMPERATURA

Temperatura °C	Potencial (frente a SHE), V				
	Calomelanos 0,1 M*	Calomelanos 3,5 M†	Calomelanos saturado*	3,5 M Ag/AgCl†	Ag/AgCl saturado†
12	0,3362		0,2528		
15	0,3362	0,254	0,2511	0,212	0,209
20	0,3359	0,252	0,2479	0,208	0,204
25	0,3356	0,250	0,2444	0,205	0,199
30	0,3351	0,248	0,2411	0,201	0,194
35	0,3344	0,246	0,2376	0,197	0,189

* De R. G. Bates, en *Treatise on Analytical Chemistry*, 2ª ed., I. M. Kolthoff y P. J. Elving, Eds., Parte I, Vol. 1 p. 793. New York: Wiley, 1978.

† De D. T. Sawyer y J. L. Roberts Jr., *Experimental Electrochemistry for Chemists*, p. 42. New York: Wiley, 1974.

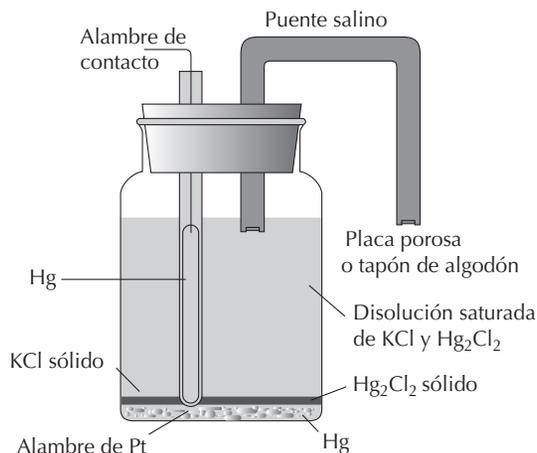
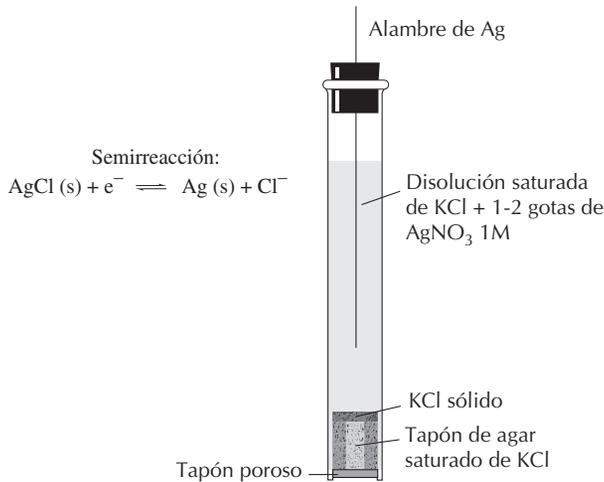


FIGURA 17-3

Esquema de un electrodo de calomelanos fácil de construir.

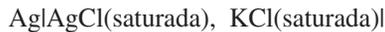
Semirreacción:



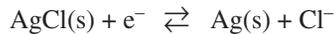


17.2.2 Electrodo de plata/cloruro de plata

Un sistema análogo al electrodo de calomelanos saturado consiste en un electrodo de plata sumergido en una disolución que está saturada en cloruro potásico y en cloruro de plata:



La semirreacción es



El potencial de este electrodo es 0,199 V a 25°C.

Existen en el comercio electrodos de plata/cloruro de plata de varios tamaños, formas y concentración de cloruro (tabla 17-1). Un electrodo de este tipo, construido de manera sencilla y fácil, se puede ver en la figura 17-4.

17.3 POTENCIALES DE UNIÓN LÍQUIDA

En el límite de separación de dos disoluciones de electrolito de diferente composición se genera un potencial de unión líquida. En la figura 17-5 se muestra una unión líquida muy sencilla que existe entre una disolución de ácido clorhídrico 1 M y una disolución 0,01 M del mismo ácido. Una barrera porosa inerte, como la de una placa de vidrio fritado, impide que se mezclen las dos disoluciones. Los iones hidrógeno y los iones cloruro tienden a difundirse, a través de esta barrera, de la disolución más concentrada a la más diluida. La fuerza que impulsa a los iones es proporcional a la diferencia de concentración entre las dos disoluciones. Los iones hidrógeno son mucho más ligeros que los iones cloruro. Por tanto, en este ejemplo, los iones hidrógeno se difunden más rápidamente que los iones cloruro, produciéndose una separación de cargas, como se muestra en la figura 17-5. El lado más diluido de la superficie límite se carga positivamente a causa de la más rápida difusión de los iones hidrógeno. Por consiguiente, el lado concentrado adquiere una carga negativa como consecuencia de la mayor lentitud con que se mueven los iones cloruro. La carga generada tiende a contrarrestar las diferencias de velocidades de difusión de los dos iones y de esa forma se alcanza rápidamente una condición de equilibrio. La diferencia de potencial que resulta de esta separación de cargas puede ser de varias centésimas de voltio.

FIGURA 17-4

Esquema de un electrodo de plata/cloruro de plata.

Se construye fácilmente un puente salino rellenando un tubo en U con un gel conductor, que se prepara calentando unos 5 g de agar en una disolución de unos 35 g de cloruro potásico en 100 mL de agua. Cuando el líquido se enfría, se convierte en un gel que es un buen conductor eléctrico.

A 25°C, el potencial del electrodo de calomelanos saturado frente al electrodo estándar de hidrógeno es 0,244 V; el potencial del electrodo de plata/cloruro de plata saturado vale 0,199 V.

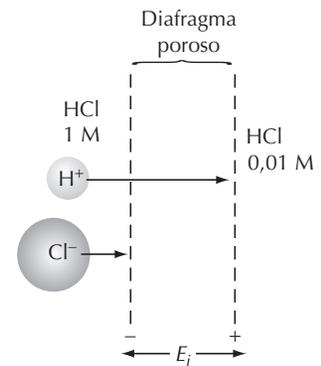


FIGURA 17-5

Representación esquemática de una unión líquida, que muestra el origen del potencial de unión E_j . La longitud de las flechas corresponde a la movilidad relativa de los dos iones.

El potencial de unión neto a través de un puente salino típico es de pocos milivoltios.

La magnitud del potencial de unión líquida se puede minimizar colocando un puente salino entre las dos disoluciones. La efectividad del puente salino es máxima si son iguales las movilidades de los iones positivos y negativos que contiene, y si sus concentraciones son elevadas. Una disolución saturada de cloruro potásico es satisfactoria desde estos dos puntos de vista. El potencial neto de unión de un puente como éste es típicamente de pocos milivoltios.

Todas las células usadas en análisis potenciométrico contienen un puente salino que conecta el electrodo de referencia a la disolución del analito. Como veremos, la incertidumbre del valor del potencial de unión a través del puente impone un límite fundamental a la exactitud de los métodos potenciométricos de análisis.

17.4 ELECTRODOS INDICADORES

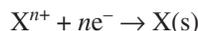
Un electrodo indicador ideal responde de forma rápida y reproducible a los cambios de concentración de un ion analito (o grupo de iones). Aunque no existe un electrodo indicador que sea absolutamente específico en su respuesta, en la actualidad existen algunos que son notablemente selectivos. Hay dos tipos de electrodos indicadores: metálicos y de membrana.

17.4.1 Electrodo indicadores metálicos

Es conveniente clasificar los electrodos indicadores metálicos en *electrodos de primera clase*, *electrodos de segunda clase* y *electrodos redox* inertes.

Electrodos de primera clase

Un electrodo de primera clase es un trozo de metal puro que se encuentra en equilibrio directo con el catión del metal. Interviene una única reacción. Por ejemplo, el equilibrio entre un metal X y su catión X^{n+} es



para el que vale

$$E_{\text{ind}} = E_{X^{n+}}^0 - \frac{0,0592}{n} \log \frac{1}{a_{X^{n+}}} = E_{X^{n+}}^0 + \frac{0,0592}{n} \log a_{X^{n+}} \quad (17.2)$$

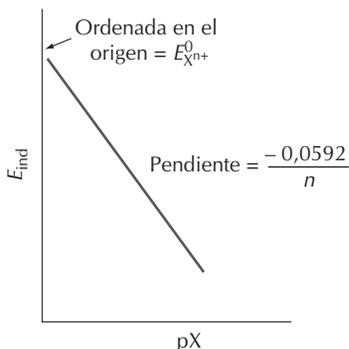
donde E_{ind} es el potencial del electrodo metálico y $a_{X^{n+}}$ es la actividad del ion (o, aproximadamente, su concentración molar, $[X^{n+}]$).

A menudo expresamos el potencial del electrodo indicador en términos de la función p del catión. Así pues, introduciendo pX en la ecuación 17-2, resulta

$$E_{\text{ind}} = E_{X^{n+}}^0 - \frac{0,0592}{n} \text{pX} \quad (17.3)$$

La ecuación 17-3 describe exactamente el comportamiento de un cierto número de metales comunes que se usan como electrodos indicadores de primera clase. En cambio otros metales más duros, concretamente hierro, cromo, wolframio, cobalto o níquel, no dan potenciales reproducibles. Además, las pendientes de la variación del potencial de electrodo de estos metales en función del pX a menudo difieren significativamente de las teóricas $(-0,0592/n)$. El comportamiento no

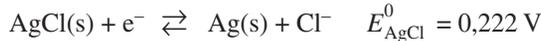
Representación de la ecuación 17-3 para un electrodo de primera clase.



ideal de este tipo de electrodo puede atribuirse a tensiones y deformaciones de la estructura del cristal del metal o a la presencia de películas de óxido en su superficie.

Electrodos de segunda clase

Los metales no sólo sirven de electrodos indicadores de sus propios cationes, sino que también responden a la concentración de aniones que forman precipitados poco solubles o complejos estables con esos cationes. El potencial de un electrodo de plata, por ejemplo, se correlaciona de forma reproducible con la concentración de ion cloruro en una disolución saturada con cloruro de plata. En este caso, la reacción de electrodo se puede escribir como

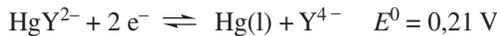


La expresión de Nernst para este proceso es

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{AgCl}}^0 - 0,0592 \log [\text{Cl}^-] = 0,222 + 0,0592 \text{ pCl} \quad (17.4)$$

La ecuación 17-4 indica que el potencial de un electrodo de plata es proporcional al pCl, el logaritmo de la concentración de ion cloruro con signo cambiado. Por tanto, un electrodo de plata en una disolución saturada de cloruro de plata, puede servir como electrodo indicador de segunda clase del ion cloruro. Nótese que el signo del término logarítmico de un electrodo de este tipo es opuesto al de un electrodo de primera clase (ver ecuación 17-3).

El mercurio sirve como electrodo indicador de segunda clase del anión Y^{4-} del EDTA. Por ejemplo, cuando se añade una pequeña cantidad de HgY^{2-} a una disolución que contiene Y^{4-} , la semirreacción que tiene lugar en el cátodo de mercurio es



para el cual

$$E_{\text{ind}} = 0,21 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[\text{Y}^{4-}]}{[\text{HgY}^{2-}]}$$

La constante de formación del HgY^{2-} es muy grande ($6,3 \times 10^{21}$), y por tanto la concentración del complejo permanece prácticamente constante en un amplio intervalo de concentraciones de Y^{4-} . La ecuación de Nernst del proceso se puede escribir por tanto como

$$E = K - \frac{0,0592}{2} \log [\text{Y}^{4-}] = K + \frac{0,0592}{2} \text{ pY} \quad (17.5)$$

donde

$$K = 0,21 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[\text{HgY}^{2-}]}$$

El electrodo de mercurio es, pues, un valioso electrodo de segunda clase en valoraciones con EDTA.

Representación de la ecuación 17-4 para un electrodo de Cl^- de segunda clase.

