

# Introducción a la química analítica

DOUGLAS A. SKOOG  
DONALD M. WEST

EDITORIAL REVERTÉ



# **Introducción a la Química Analítica**

*Douglas A. Skoog*

STANFORD UNIVERSITY

*Donald M. West*

SAN JOSE STATE COLLEGE



EDITORIAL  
REVERTÉ

Barcelona · Bogotá · Buenos Aires · México

*Título de la obra original:*

**Analytical Chemistry An Introduction**

*Edición original en lengua inglesa publicada por:*

**Holt, Rinehart and Winston**

**Copyright © Holt, Rinehart and Winston**

*Versión española por:*

**Dr. Enrique Casassas Simó**

Catedrático de Química Analítica de la Universidad de La Laguna

Edición en papel

© Editorial Reverté, S. A., 1986

ISBN: 978-84-291-7511-0

Edición ebook (PDF)

© Editorial Reverté, S. A., 2022

ISBN: 978-84-291-9197-4

*Propiedad de:*

**EDITORIAL REVERTÉ, S. A.**

Loreto, 13-15, Local B

08029 Barcelona

Tel: (34) 93 419 33 36

E-mail: [reverte@reverte.com](mailto:reverte@reverte.com)

Internet: <http://www.reverte.com>

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.

## Prologo

*El análisis cuantitativo constituye una fase importante de la preparación de muchas personas para actividades profesionales distintas de la Química. Por regla general, las exigencias de los planes de estudios correspondientes limitan a un solo curso o cuatrimestre el tiempo disponible para el estudio de la Química Analítica: en un intervalo tan breve la cantidad de materia que puede exponerse es necesariamente limitada. Creemos, sin embargo, que en este período de tiempo es posible proporcionar los elementos necesarios para la apreciación de los problemas asociados a la adquisición y a la interpretación de la información analítica cuantitativa, y que es hacia este objetivo que deberían dirigirse los esfuerzos del estudiante, del instructor y del libro de texto. El presente texto, INTRODUCCIÓN A LA QUÍMICA ANALÍTICA, ha sido concebido como medio dirigido hacia tal fin. La materia que en él se trata ha sido seleccionada de modo que proporcione (o, por lo menos así se espera que ocurra) una exposición breve pero meditada del campo de la Química Analítica que satisfaga las necesidades de aquéllos cuyos intereses primarios sean la medicina, la ingeniería o las ciencias naturales. Suscribimos el punto de vista de que los principios poseen preeminencia por encima de los detalles, y de que la comprensión del problema global proporciona de ordinario la guía necesaria para enfrentarse con las cuestiones menores, pero no menos importantes, con que tropieza un análisis.*

Puede considerarse que este libro consta de cinco partes. Los capítulos iniciales (1-3) introducen al estudiante en los varios aspectos del proceso analítico global, contienen un repaso de la estequiometría y de las magnitudes con ella asociadas, y consideran los problemas planteados por la evaluación y la interpretación de los grupos pequeños de resultados. Siguen luego varios capítulos dedicados al análisis gravimétrico (4-8) y al análisis volumétrico (9-18). El capítulo 19 se destina a la química electroanalítica, con la finalidad limitada de hacer comprender al estudiante las técnicas de las valoraciones potenciométricas en general y el funcionamiento del electrodo de vidrio en particular. De un modo análogo se trata en el capítulo 20 de la aplicación de la radiación electromagnética al problema de obtener información analítica. Un capítulo final contiene una visión retrospectiva de la materia de la asignatura y la sitúa en el contexto del análisis de una sustancia "real".

El orden de la exposición en clase de la materia puede variarse sin dificultad. El capítulo dedicado a estequiometría, aunque muchos alumnos lo

*necesitan, es no obstante solamente un repaso, y se puede tratar como tal. Los capítulos 5 y 10 se refieren sólo a aspectos prácticos, por lo que resulta ventajoso tomarlos en consideración en las sesiones prácticas de la asignatura. El análisis volumétrico puede estudiarse si se desea antes del análisis gravimétrico.*

*Al final de muchos capítulos se encuentran colecciones de problemas. Se dan los resultados de un número suficiente de ejercicios para que el estudiante pueda comprobar si es correcto su modo de enfocarlos. No obstante, creemos que no debe favorecerse la tendencia a "trabajar para encontrar un resultado dado", por lo cual no hemos incluido los resultados de la mayor parte de los ejercicios.*

*Los profesores J. R. Hayes y A. J. Diefenderfer leyeron críticamente el manuscrito; a ellos extendemos nuestro agradecimiento por sus múltiples sugerencias valiosas.*

D. A. S.

D. M. W.

Febrero, 1965  
Stanford, California  
San José, California

# INDICE GENERAL

PRÓLOGO V

<b>1. El campo de la Química Analítica</b>	<b>1</b>
<b>2. Conceptos elementales de importancia para el análisis cuantitativo</b>	<b>7</b>
2.1 Composición química de las soluciones	7
2.2 Unidades de peso y de concentración	11
2.3 Relaciones estequiométricas	15
2.4 Equilibrio químico	19
<b>3. Evaluación de los resultados analíticos</b>	<b>37</b>
3.1 Definiciones	38
3.2 Errores determinados	41
3.3 Errores indeterminados	43
3.4 Tratamiento estadístico de grupos pequeños de resultados	49
3.5 Resultados divergentes	54
3.6 Cifras significativas	57
<b>4. Introducción al análisis gravimétrico</b>	<b>67</b>
4.1 Clasificación de los métodos gravimétricos	67
4.2 Cálculo del resultado de un análisis gravimétrico	69
<b>5. Técnicas y aparatos empleados en el análisis gravimétrico</b>	<b>76</b>
5.1 Medición de la masa	76
5.2 El material para análisis gravimétrico	90
5.3 Reactivos químicos	94
5.4 Técnicas y operaciones	96
<b>6. Solubilidad de los precipitados</b>	<b>112</b>
6.1 Aplicación de la constante del producto de solubilidad	113
6.2 Otras variables que afectan a la solubilidad de los precipitados	129
<b>7. Pureza y tamaño de las partículas de los precipitados</b>	<b>135</b>
7.1 Mecanismo de la formación de los precipitados	136
7.2 Suspensiones coloidales	141
7.3 Precipitados cristalinos	149
7.4 Impurificación de los precipitados	153
7.5 Precipitación en soluciones homogéneas	159
<b>8. Aplicaciones del análisis gravimétrico</b>	<b>162</b>
8.1 Precipitantes inorgánicos	162
8.2 Reactivos orgánicos precipitantes	164
8.3 Métodos selectos de análisis	168

<b>9. Introducción a los métodos volumétricos del análisis</b>	<b>179</b>
9.1 Definición de algunos términos	179
9.2 Reacciones y reactivos utilizados en análisis volumétrico	180
9.3 El punto final de las volumetrías. Curvas de valoración	182
9.4 Cálculos volumétricos	187
<b>10. Técnicas y aparatos empleados en análisis volumétrico</b>	<b>208</b>
10.1 Consideraciones generales	208
10.2 Material para las mediciones de volúmenes	210
10.3 Medición de volúmenes. Técnica y operaciones	212
10.4 Aforo del material volumétrico	218
<b>11. Volumetrías de precipitación</b>	<b>224</b>
11.1 Curvas de valoración basadas en reacciones de precipitación	224
11.2 Determinación del punto final	230
11.3 Aplicaciones de las volumetrías de precipitación	237
11.4 Volumetrías de precipitación con ion plata	237
<b>12. Volumetrías de formación de complejos</b>	<b>246</b>
12.1 Curvas de valoración correspondientes a reacciones de formación de complejos	247
12.2 Métodos de detección del punto final	252
12.3 Aplicación de los reactivos formadores de quelatos al análisis volumétrico	254
<b>13. Teoría de las volumetrías de neutralización de sistemas simples</b>	<b>264</b>
13.1 Equilibrios ácido-base. Cálculo del pH	264
13.2 Soluciones reguladoras	282
13.3 Indicadores de neutralización	286
13.4 Curvas de valoración correspondientes a reacciones de neutralización simples	293
<b>14. Teoría de las volumetrías de neutralización de sistemas complejos</b>	<b>311</b>
14.1 Cálculo del pH de soluciones de sales ácidas	311
14.2 Curvas de valoración de sistemas complejos	315
<b>15. Aplicaciones de las volumetrías de neutralización</b>	<b>328</b>
15.1 Reactivos valorantes para las volumetrías de neutralización	328
15.2 Algunas aplicaciones de las volumetrías de neutralización	337
<b>16. Equilibrios de oxidación-reducción</b>	<b>354</b>
16.1 Fundamentos de electroquímica	357
16.2 Pilas y equilibrio químico; relación entre las constantes de equilibrio y los potenciales de electrodo	376
<b>17. Teoría de las volumetrías de oxidación-reducción</b>	<b>385</b>
17.1 Curvas de valoración	385
17.2 Indicadores de oxidación-reducción	394
<b>18. Aplicaciones de las volumetrías de oxidación-reducción</b>	<b>403</b>
18.1 Soluciones valoradas y patrones primarios	403
18.2 Reactivos auxiliares	405
18.3 Reactivos volumétricos oxidantes. Permanganato de potasio	413



18.4	Cerio tetravalente	428	
18.5	Dicromato de potasio	432	
18.6	Iodo. Métodos iodimétricos directos	435	
18.7	Métodos iodométricos	442	
<b>19.</b>	<b>Métodos potenciométricos</b>		<b>460</b>
19.1	Metodología	461	
19.2	Medición del potencial	461	
19.3	Volumetrías de precipitación y de complejación	475	
19.4	Volumetrías de neutralización y determinación del pH	481	
19.5	Volumetrías de oxidación-reducción	490	
19.6	Algunas técnicas especiales	491	
19.7	Experimentos de laboratorio relativos a volumetrías potenciométricas		493
<b>20.</b>	<b>Métodos basados en la absorción de radiación</b>		<b>499</b>
20.1	Conceptos, definiciones y leyes fundamentales	499	
20.2	Instrumentación para la medida de la absorción de radiación	508	
20.3	Mediciones fotométricas y espectrofotométricas	525	
20.4	Experimentos	532	
<b>21.</b>	<b>Análisis de sustancia reales</b>		<b>540</b>
21.1	Elección del método para el análisis de sustancias complejas	543	
21.2	Bibliografía de la Química Analítica	550	
21.3	Exactitud que se alcanza en el análisis de materiales complejos	555	
<b>Apéndices</b>			<b>559</b>
A-1	La ecuación de segundo grado	559	
A-2	Logaritmos	560	
A-3	Operaciones con exponentes	565	
A-4	Potenciales normales de reducción	566	
A-5	Constantes del producto de solubilidad	569	
A-6	Constantes de disociación de ácidos	571	
A-7	Constantes de ionización de bases	572	
A-8	Pesos atómicos internacionales	573	
A-9	Pesos fórmula	574	
<b>ÍNDICE ALFABÉTICO</b>			<b>575</b>



# I

## El campo de la Química Analítica

La Química Analítica estudia los métodos y las técnicas que se emplean para determinar la composición de la materia. Dado que la "composición" puede definirse en función de *qué*, o de *cuánto* está presente, así la Química Analítica se puede subdividir según el tipo de información que se busque en el análisis. La mayoría de los lectores están ya familiarizados con el *análisis cualitativo*, que trata de cómo se descubren las especies presentes en una muestra dada de materia o los detalles estructurales de la misma. La cuestión del *cuánto* concierne al *análisis cuantitativo*, siendo el objetivo de éste la determinación de la cantidad de un componente dado presente en una cantidad unitaria de muestra.

El análisis cualitativo y el cuantitativo se asemejan en el hecho de que ambos utilizan cualquiera de las propiedades de la especie de interés, sean químicas o físicas, que puedan proporcionar la información deseada, sea cuestión de detección o de valoración. Ambos exigen, además, la realización de tratamientos previos que permitan garantizar que, al llevar a cabo la propia observación analítica, ésta mide solamente el componente de interés. En contraste con estas similitudes, no obstante, muchos de los problemas con que se enfrenta el analista son exclusivos del análisis cuantitativo. En éste, por ejemplo, se debe trabajar con la preocupación de mantener en un mínimo tolerable, durante las fases preliminares del análisis, las pérdidas del componente que se busca. Generalmente es una condición imprescindible que la reacción en que se basa el análisis sea esencialmente completa, con formación de un solo pro-

## 2 El campo de la química analítica

ducto. Finalmente, tiene que existir una relación reproducible entre la propiedad o magnitud que se mide y la cantidad de especie a determinar. Estas condiciones adicionales limitan incuestionablemente el número de reacciones que resultan adecuadas para el trabajo cuantitativo.

TABLA 1-1  
CLASIFICACIÓN DE LOS MÉTODOS ANALÍTICOS COMUNES

Clasificación general	Subclasificación	Magnitud que se mide
Gravimétricos	métodos directos	peso del compuesto que contiene a la especie buscada
	métodos indirectos	pérdida de peso debida a la volatilización de la especie
Volumétricos	métodos de valoración	volumen de solución que equivale químicamente a la especie buscada
	análisis de gases	volumen de especie gaseosa producido o consumido
Ópticos	espectroscopía de emisión espectroscopía de absorción, colorimetría polarimetría	radiación emitida por la especie radiación absorbida por la especie
	refractometría	rotación del plano de la luz polarizada, debida a la especie
	turbidimetría, nefelometría potenciometría	índice de refracción de una solución de la especie dispersión de la luz por la especie
Electroanalíticos	potenciometría	potencial de un electrodo en equilibrio con la especie
	conductimetría	conductividad de una solución de la especie
	coulombimetría	cantidad de electricidad equivalente a la especie
	polarografía	corriente asociada con una reacción en un electrodo polarizable
	métodos de alta frecuencia	capacitancia de una solución de la especie
Varios	espectroscopía de masas	razón masa/carga de los productos de descomposición de la especie
	métodos radioquímicos	desintegración radioactiva de la especie
	métodos de conduc. térmica	conductividad térmica de la especie
	valoraciones entalpimétricas	calor de reacción de la especie

El objetivo final de un análisis cuantitativo es la determinación de la cantidad de una especie dada presente en una muestra; que ello se consiga directa o indirectamente depende del método particular que se considere. En cualquier circunstancia, es inherente a toda determinación alguna clase de medición final a partir de la cual se deduce la cantidad de la especie en cuestión. Así, el análisis cuantitativo se subdivide en grupos basados en la naturaleza de esta medición final. Así, si el proceso consiste en determinar el peso de un sólido, el método se clasifica como *análisis gravimétrico*; si la medición final consiste en la determinación de un volumen, el método pertenece al *análisis volumétrico*. Si se mide la absorción de energía radiante, el método se designa a veces por el término de *análisis colorimétrico*; cuando se mide una propiedad eléctrica o se utiliza energía eléctrica, se considera que el método es *electroanalítico*. La observación de la Tabla 1-1 revela que los tipos de mediciones utilizadas por el analista son muy numerosos y de gran diversidad.

Desde un punto de vista histórico, la mayoría de los métodos analíticos primitivos eran procedimientos volumétricos o gravimétricos; por esta razón éstos se conocen en ocasiones como métodos *clásicos* de análisis. Posteriormente se desarrollaron procedimientos basados en la medición de propiedades ópticas, eléctricas, térmicas y otras; éstos se suelen denominar en conjunto métodos *instrumentables*. En muchos aspectos, esta doble clasificación es desafortunada, pues parece presuponer que los métodos clásicos y los instrumentales son básicamente diferentes. En realidad, no existen diferencias fundamentales entre las dos categorías: ambas se basan en la correlación de una medición física con la concentración; ambas emplean un instrumento para dicha medición; y en la medida en que ninguna de ellas es específica, ambas deben ser precedidas por operaciones de separación. Finalmente, el tratamiento a que debe someterse la muestra previamente al análisis, básicamente es el mismo para ambos grupos. La clasificación de los métodos en clásicos o instrumentales está fundada en gran parte en el desarrollo cronológico de los mismos.

### LA IMPORTANCIA DE LA QUÍMICA ANALÍTICA

A la pregunta: "¿Por qué tiene que existir una asignatura de Química Analítica en mis estudios?" debe responderse de distinto modo según cuál sea el objetivo a cubrir en su futuro por el que la formula. Se puede afirmar que, con pocas excepciones, todo investigador en las ciencias experimentales tiene ocasión de utilizar resultados analíticos en el transcurso de su labor. Para aquél que proyecte llegar a ser químico, baste decir que el propio desarrollo de la Química como ciencia ha descansado siempre en gran manera en los resultados de observaciones cuantitativas, y que ello es tan cierto todavía en la actualidad como lo fue siempre en el pasado. Ciertamente, con los años se han conseguido refinamientos significativos de las técnicas, de la sensibilidad de

las mediciones y de nuestro conocimiento de los principios en que se basan los análisis; pero sigue dándose el hecho de que virtualmente toda investigación química implica la adquisición de resultados analíticos. Gran parte de lo que precede puede decirse también a aquéllos que aspiran a seguir la carrera de medicina. Los médicos utilizan los resultados de análisis clínicos como ayuda para el diagnóstico; muchos de estos análisis realizados por personas especializadas, se basan en técnicas analíticas cuantitativas. Se encuentran aplicaciones de análisis químico en todas las ciencias físicas y biológicas; pueden argumentarse justificaciones análogas para cada una de ellas.

### ETAPAS DE UN ANÁLISIS CUANTITATIVO

Aunque los métodos analíticos cuantitativos difieren grandemente uno de otro en los detalles, en casi todos los procedimientos se encuentran ciertos elementos comunes. Vale la pena indicar en este punto la naturaleza de estos elementos.

**1. Toma de muestras.** Para obtener resultados significativos el análisis debe realizarse sobre una muestra cuya composición refleje fielmente la del total del material donde se tomó. Cuando el total es grande y no es homogéneo, resulta muy laborioso obtener una porción representativa para el análisis. Consideremos, por ejemplo, un vagón de ferrocarril que contiene 25 toneladas de un mineral de plata. El comprador y el vendedor deben llegar a un acuerdo respecto al valor de la mercancía; este valor se fija principalmente a partir de su contenido en plata. El propio mineral es intrínsecamente heterogéneo, pues consiste en terrones de tamaño variable y de contenido en plata asimismo variable. El análisis de este cargamento se realizará sobre una muestra de un gramo aproximadamente: su composición debe representar fielmente la de las 25 toneladas (25 millones de gramos) que constituyen el cargamento. Se ve claramente que la selección de una pequeña muestra para el análisis no puede ser una operación sencilla ni directa; en resumen, se necesitará una manipulación sistemática preliminar del conjunto del material antes de que sea posible tomar de él 1 gramo con alguna confianza de que su composición es típica de la de los 25 millones de gramos de los que se tomó.

En general, el problema de la toma de muestras es menos formidable que el indicado en el párrafo anterior. De todos modos, el químico no puede permitirse el lujo de emprender un análisis mientras no esté perfectamente convencido de que la fracción de material sobre la que va a trabajar es realmente representativa del total.

**2. Preparación de la muestra para el análisis.** Una vez se ha tomado la muestra, debe convertirse en una forma que sea adecuada para el análisis. Con los materiales sólidos esto puede representar una operación de molturación para disminuir el tamaño de las partículas y luego una de mezclado para asegurar la homogeneidad del sólido. La primera de estas operaciones es particu-

larmente importante cuando se trabaja con sustancias difícilmente solubles, pues por reducción del tamaño de las partículas la velocidad de disolución aumenta grandemente. La propia toma de muestras incluye frecuentemente pasos previos de fragmentación o de molturación.

Otra operación preparatoria de importancia considerable con muestras sólidas es la de la eliminación de la humedad adsorbida. Toda tendencia que pueda presentar la muestra hacia la adsorción o la desorción de agua será causa de que la composición porcentual de sus componentes dependa de la humedad del ambiente en el momento de empezar el análisis. Para evitar los problemas a que da lugar tal variabilidad, la práctica común consiste en tratar de eliminar toda la humedad adsorbida y proceder al análisis de una muestra seca. Con frecuencia, la desecación de la muestra se realiza calentándola a unos 110°C, o exponiéndola a atmósferas secas durante un período de tiempo adecuado.

**3. Pesada.** Los resultados analíticos cuantitativos se expresan generalmente en términos relativos, esto es, dando la cantidad de componente problema presente por unidad de peso o de volumen de muestra. El modo de expresión de los resultados empleado con más generalidad es probablemente el consistente en dar la composición porcentual. Por lo tanto, para poder expresar los resultados de manera significativa, es necesario conocer el peso de muestra con el cual se realiza el análisis. El objeto de todos los pasos subsiguientes es la evaluación del peso de la especie química, problema que está presente en este peso de muestra.

**4. Disolución de la muestra.** Muchos, aunque de ningún modo todos, los métodos de análisis se realizan empleando soluciones de la sustancia que se analiza. En estos casos, la elección del disolvente y del método de puesta en solución se convierten en importantes pasos previos al análisis.

La elección del disolvente viene limitada por varias consideraciones. En general, es de desear que el disolvente sea capaz de disolver todos los componentes de la muestra y no solamente a la especie que hay que determinar. El proceso de disolución debe tener lugar en un período de tiempo razonable. La composición química del disolvente debe ser tal que no produzca interferencia alguna en los pasos subsiguientes del análisis; si no posee esta cualidad, las interferencias que pueda producir deben ser fáciles de eliminar.

**5. Separación de sustancias interferentes.** Existen muy pocas propiedades químicas o físicas de importancia analítica, o quizá ninguna, que sean totalmente exclusivas de una especie química determinada; por el contrario, las reacciones que se emplean o las propiedades que se miden son en general características de un grupo de elementos o de compuestos. Esta carencia de reacciones o propiedades realmente específicas aumenta las dificultades con que se enfrenta el químico que emprende la realización de un análisis; pues obliga a idear un esquema de separación que permita aislar la especie de interés de todas las otras presentes en el material inicial que puedan influir sobre la me-

dición final. Los compuestos o elementos que impiden la medición directa de la especie a determinar se denominan *interferencias*, y su separación antes de la medición final constituye una etapa importante de la mayor parte de análisis. No se pueden dar reglas rápidas ni concretas para la eliminación de interferencias; este problema constituye con frecuencia el aspecto más difícil o laborioso del análisis.

**6. Terminación del análisis.** Todas las etapas preliminares del análisis se realizan para conseguir que la medición final sea una indicación fiel de la cantidad de especie a determinar. Inspeccionando la Tabla 1-1 el lector puede obtener una idea de la diversidad que caracteriza a las mediciones finales. Es precisamente este aspecto el que constituye el objeto principal de una asignatura de introducción al análisis cuantitativo. No obstante, el estudiante debe tener presente en todo momento que en muchos casos la medición final es el aspecto menos difícil del análisis.

**7. Cálculo e interpretación de los resultados.** Los valores numéricos de los resultados experimentales de la medición final guardan una relación directa con la cantidad de especie presente en la muestra. Dado que la información que se desea obtener del análisis es casi siempre de carácter extensivo, es necesario relacionar matemáticamente el valor de la medición final con el peso de la muestra empleada para obtenerlo.

Finalmente, el informe final de un análisis cuantitativo es incompleto si no se incluye alguna indicación relativa al grado de confianza que se puede otorgar a los resultados. La evaluación de esta confianza se puede basar en la experiencia previa que se posea del método en cuestión, en la estimación de lo que sea verosímil esperar del método empleado, o en los propios resultados analíticos.

Aunque se puede considerar que todo lo que antecede representa las etapas comunes de todos los análisis cuantitativos, hay que darse cuenta de que no es posible hacer ninguna afirmación general respecto de su dificultad relativa. Cada análisis que se realiza es único en lo que atañe a la importancia de los problemas que se plantean en cada etapa sucesiva; aquélla que constituye el punto más formidable en una determinación puede ser, en realidad, de importancia negligible en otra.

Hay que indicar además que se puede enseñar fácilmente a personas que posean poca o ninguna formación científica la habilidad manual necesaria para llevar a cabo con éxito los análisis; de hecho, puede darse el caso de que los análisis de rutina sean realizados mejor por un laborante entrenado que por su supervisor, a pesar de su preparación científica mucho mayor. Sin embargo, la apreciación inteligente de los factores de importancia (y de los que no la posean) en cada uno de los varios pasos de un análisis cuantitativo, exige unos conocimientos químicos superiores a los que posee un laborante. Es a estos conocimientos adicionales a los que este texto se refiere.



# 2

## Conceptos elementales de importancia para el análisis cuantitativo

Algunos conceptos elementales poseen una importancia especial para la Química Analítica. Son los relativos a las leyes del equilibrio químico, a las leyes ponderales de la reacción química, a la constitución de las soluciones y a los modos de expresión de la concentración de las mismas.

### 2.1 Composición química de las soluciones

#### ELECTROLITOS FUERTES Y DÉBILES

La mayor parte de los compuestos de que vamos a tratar en lo que sigue son electrolitos, esto es, compuestos que en solución acuosa se disocian en iones, en mayor o menor grado. Un método adecuado para clasificar a estos compuestos se basa en la extensión en que se disocian. Así, se llaman electrolitos fuertes aquéllos que están completamente o casi completamente disociados, y electrolitos débiles los que se hallan disociados sólo parcialmente.

Para nuestros fines será de importancia frecuentemente saber distinguir si las soluciones con que tratamos son de electrolitos fuertes o débiles. La Tabla 2-1 será de gran ayuda para hacer esta distinción.

TABLA 2-1  
CLASIFICACIÓN DE LOS ELECTROLITOS

Electrolitos fuertes	Electrolitos débiles
1. Los ácidos inorgánicos HNO <sub>3</sub> , HClO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , <sup>1</sup> HCl, HI, HBr, HClO <sub>3</sub> , HBrO <sub>3</sub> . 2. Los hidróxidos alcalinos y alcalino-térreos, así como algunos hidróxidos de metales pesados. 3. La mayoría de las sales.	1. Muchos ácidos inorgánicos, como H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> S, H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , etcétera. 2. La mayoría de ácidos orgánicos. 3. Amoníaco y la mayoría de bases orgánicas. 4. Los haluros, cianuros y tiocianatos de Hg, Zn y Cd.

<sup>1</sup> El H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> está completamente disociado en iones HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> y H<sup>+</sup>, y por esta razón es considerado electrolito fuerte. Debe observarse, no obstante, que el ion HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> es un electrolito débil, que se disocia sólo parcialmente.

### DISOCIACIÓN DEL AGUA

El agua es un electrolito extremadamente débil, que se disocia en una extensión inferior a una parte por millón. Esta ionización, a pesar de ser tan baja, adquiere una importancia considerable a causa de la frecuencia con que sus productos influyen sobre las reacciones químicas que tienen lugar en solución acuosa.

La disociación del agua se representa con la mayor exactitud por la ecuación química:



El ion positivo así formado se denomina *ion hidronio*, existiendo en él el protón ligado a la molécula de agua por medio de un enlace covalente en el que participa uno de los dobletes electrónicos no compartidos del oxígeno. Este hidrato es tan estable, que en solución acuosa no existen esencialmente como tales los protones simples. Indudablemente, están también presentes hidratos superiores del protón, pero son mucho menos estables que el propio ion hidronio.

Para poner de manifiesto el carácter particular del protón monohidratado, muchos químicos emplean siempre la notación H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> al escribir las ecuaciones de las reacciones en las que participa el protón. No obstante, la fórmula H<sup>+</sup> es igualmente satisfactoria para describir la estequiometría de una reacción en

solución acuosa, y esta notación posee además la clara ventaja de simplificar la escritura y la igualación de las ecuaciones.

## ÁCIDOS Y BASES

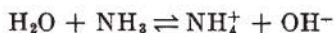
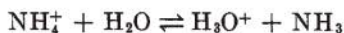
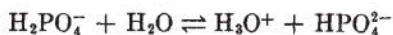
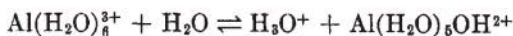
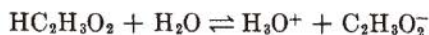
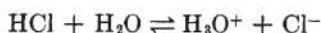
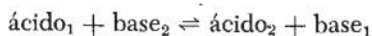
Desde un punto de vista histórico, la clasificación de ciertas sustancias en ácidos y bases se fundamentó en varias propiedades características que estos compuestos comunican a su solución acuosa. Entre éstas, cabe citar la observación de que un ácido da lugar al enrojecimiento del tornasol, da un sabor agrio al agua y reacciona con las bases formando sales. Una base, por otra parte, da al agua un sabor amargo y un tacto untuoso, vuelve azul al tornasol y forma sales con los ácidos.

Hacia fines del siglo XIX, Arrhenius propuso una base de clasificación más elaborada, según la cual los ácidos se definían como sustancias que contienen hidrógeno y que cuando se disuelven en agua se disocian en iones hidrógeno y aniones, mientras que, por otra parte, se definía a las bases como compuestos hidroxilados que por disociación en solución acuosa dan iones hidróxido y cationes. Esta propuesta fructífera permitió el tratamiento cuantitativo de la idea de acidez y basicidad. Así, midiendo el grado de disociación de los ácidos o de las bases en solución acuosa, se pudo comparar la fuerza relativa de estos compuestos. Además, dicha teoría proporcionó la base del tratamiento matemático de los equilibrios que se establecen cuando los ácidos y las bases reaccionan entre sí.

Una seria limitación de la teoría de Arrhenius radica en el hecho de no reconocer el papel que desempeña el disolvente en el proceso de disociación. Quedó para Brønsted y Lowry, en 1923, el proponer, independientemente, un concepto más general de los ácidos y las bases. Según el punto de vista de estos autores, es un ácido toda sustancia capaz de hacer donación de un protón, y base toda sustancia capaz de aceptarlo. Cuando un ácido pierde un protón, la entidad restante se convierte claramente en un aceptor potencial de protones, o sea, en una base; ésta se denomina la base conjugada del ácido de que procede. La relación entre ambos se puede representar por:



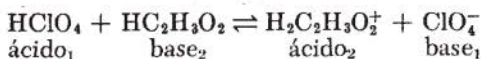
Es importante notar, no obstante, que las sustancias no pueden exhibir propiedades ácidas más que en presencia de aceptores de protones; análogamente, el comportamiento básico exige la presencia de dadores de protones. A menudo este aceptor o dador es el propio disolvente, con lo que el proceso de disolución de un soluto se convierte en una reacción ácido-base. Consideremos, por ejemplo, las reacciones:



Estas ecuaciones permiten ver que los ácidos y las bases pueden ser de carácter aniónico, catiónico o eléctricamente neutro. También debe observarse que el disolvente, el agua, actúa como un aceptor de protones (como una base) frente a los cinco primeros solutos, y como un dador de protones (como un ácido) frente al amoníaco. Se emplea el término *anfiprótico* para describir a los disolventes que poseen esta doble capacidad.

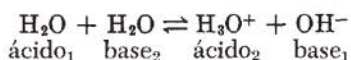
La extensión en que cada ácido (o cada base) reacciona con un disolvente dado varía en gran manera. Por ejemplo, la reacción entre el ácido clorhídrico y el agua es esencialmente completa; así, esta substancia se clasifica como ácido fuerte *en agua*. El ácido acético reacciona con el agua en menor extensión, y el ion amonio aún en menor; son, por lo tanto, ácidos progresivamente más débiles.

La posición del equilibrio de las reacciones entre un ácido o una base y un disolvente dependen en alto grado de la capacidad del disolvente para actuar como aceptor o como-dador de protones. Así, por ejemplo, los ácidos clorhídrico, perclórico y bromhídrico están disociados completamente en sus soluciones en agua, y son por lo tanto ácidos fuertes en este disolvente. Sin embargo, en solución en ácido acético glacial, sólo está completamente disociado y es, por tanto, un ácido fuerte, el ácido perclórico, mientras que los ácidos clorhídrico y bromhídrico están disociados sólo parcialmente, siendo ácidos débiles en este disolvente. El proceso de disolución en ácido acético se representa por ecuaciones como la siguiente:



Otra consecuencia importante de la teoría de Brönsted es la de que los dadores de protones más eficaces (los ácidos más fuertes) dan lugar a los aceptores de protones más pobres (a las bases conjugadas más débiles). Refiriéndonos de nuevo a las reacciones del ácido clorhídrico, del ácido acético y del ion amonio con el agua, resulta que el ion cloruro es al base más débil, el ion acetato la siguiente y el amoníaco la más fuerte de las tres.

Hay que observar también que la disociación del agua se puede considerar como una reacción ácido-base:



Una teoría todavía más general de ácidos y bases fue enunciada por Lewis, que definió ácido como aceptor de pares electrónicos, y base como dador de pares o dobletes electrónicos. Estas definiciones liberan al concepto del comportamiento ácido o básico de la necesidad de depender de los protones, y permiten aumentar aún más el número de los procesos que se pueden considerar como reacciones ácido-base.

Para estudiar los equilibrios ácido-base adoptaremos en este texto la teoría de Brønsted y, para mayor énfasis, emplearemos la fórmula  $\text{H}_3\text{O}^+$  en aquellos capítulos que se refieren a los cálculos de dichos equilibrios. No obstante, en lo que concierna simplemente a las relaciones estequiométricas, emplearemos el símbolo más cómodo  $\text{H}^+$  para representar al protón hidratado.

## 2.2 Unidades de peso y de concentración

### UNIDADES DE PESO

En el laboratorio, el químico mide y expresa la masa de los objetos generalmente en gramos, en miligramos o en microgramos (un microgramo es igual a  $10^{-6}$  gramos, y recibe también el nombre de *gamma*). Para realizar cálculos químicos, no obstante, se considera más conveniente convertir estas cantidades en unidades que expresen directamente las relaciones ponderales entre las sustancias con números enteros pequeños. Estas unidades son el peso fórmula-gramo, el peso molecular-gramo y el peso equivalente-gramo, que encuentran amplia aplicación en los cálculos de la Química Analítica. Frecuentemente, los nombres de estas unidades se abrevian a los de peso fórmula, peso molecular o mol, y peso equivalente, respectivamente.

Aunque postponemos a una sección posterior la definición de peso equivalente-gramo, resultará útil considerar aquí a las otras dos unidades, para distinguir bien una de otra.

La fórmula empírica de una sustancia es el conjunto de símbolos de las clases de átomos presentes en la misma afectados de los subíndices numéricos mínimos posibles para representar la proporción en que dichos átomos están unidos. Coincide muchas veces con la fórmula química o molecular, pero no cuando existe evidencia experimental que indica que el agregado fundamental de átomos es realmente un múltiplo de la fórmula empírica. Así, por ejemplo, utilizamos  $\text{H}_2$  como fórmula química o molecular del gas hidrógeno porque existe evidencia abundante de que esta sustancia se presenta, en condiciones

ordinarias, en forma de molécula diatómica. Por otra parte, el símbolo Ne sirve adecuadamente para describir la composición del gas neon, que es de naturaleza monoatómica.

La entidad representada por una fórmula química no necesariamente tiene que ser real. Por ejemplo, no hay evidencia de que existan realmente moléculas de cloruro de sodio, como tales, ni en estado sólido puro ni en solución. Antes al contrario, esta substancia está constituida por iones sodio y por iones cloruro, de ninguno de los cuales puede decirse que esté en combinación directa y simple con ningún otro ion individual. A pesar de ello, resulta conveniente asignar al cloruro de sodio la fórmula NaCl. Debemos hacer notar también, que frecuentemente la fórmula química de una substancia corresponde solamente a la de la especie principal presente. Así, el agua líquida contiene  $H_2O$ ,  $H_4O_2$ ,  $H_3O^+$ ,  $OH^-$ , así como también otras entidades. Sin embargo, la fórmula que se asigna al agua es la de la especie predominante,  $H_2O$ , y en consecuencia representa sólo una aproximación a la composición de la substancia real.

El *peso fórmula-gramo* (p.f.g.) es la suma de los pesos atómicos, expresados en gramos, de todos los átomos que aparecen en la fórmula química de una substancia. Así, el peso fórmula-gramo del hidrógeno es 2,016 gramos, y el del cloruro de sodio es 58,45 gramos. La definición del peso fórmula no implica ninguna hipótesis acerca de la existencia o no existencia de la substancia para la cual aquél se calcula.

Definiremos el *peso molecular-gramo* (p.m.g.) como el peso fórmula-gramo de una especie química simple y real. Según esta convención, el peso molecular del  $H_2$  es 2,016 gramos; pero no puede asignarse ningún peso molecular a la especie NaCl, pues no se ha demostrado su existencia real. Podemos, sin embargo, asignar con propiedad pesos al  $Na^+$  (22,99 gramos) y al  $Cl^-$  (35,45 gramos), pues estas son especies químicas reales. Estos pesos propiamente deben denominarse "pesos iónicos" y no "pesos moleculares".

Al representar a una especie química real, un peso molecular-gramo de cualquier substancia posee una significación enumerativa, pues es, efectivamente, el peso de  $6,02 \times 10^{23}$  partículas de aquella especie. Esta cantidad se denomina un *mol*. Análogamente el peso fórmula-gramo es el peso de  $6,02 \times 10^{23}$  unidades de la substancia, real o no, representada por la fórmula química.

Así, en 100 gramos de  $H_2$  hay:

$$\frac{100 \text{ gramos}}{2,016 \text{ gramos/mol}} = 49,60 \text{ moles de } H_2$$

y

$$\frac{100 \text{ gramos}}{2,016 \text{ gramos/mol}} \times 6,02 \times 10^{23} \frac{\text{moléculas}}{\text{mol}} = 2,99 \times 10^{25} \text{ moléculas de } H_2$$

El mismo peso de NaCl contiene:

$$\frac{100 \text{ gramos}}{58,44 \text{ gramos/p.f.g.}} = 1,711 \text{ pesos fórmula-gramo de NaCl}$$

y

1,711 moles de  $\text{Na}^+$

1,711 moles de  $\text{Cl}^-$

Podemos precisar algo más la distinción entre el peso fórmula y el peso molecular considerando el ejemplo de una cantidad de agua igual a 18,016 gramos. Esta cantidad representa evidentemente un peso fórmula-gramo de agua, pero contiene, sin embargo, algo menos de 1 mol de agua, pues una pequeña parte de ella está en la forma de  $\text{H}_4\text{O}_2$ , de  $\text{H}_3\text{O}^+$ , de  $\text{OH}^-$  y de todas las otras especies que pueden coexistir.

Algunos químicos prefieren no hacer distinción alguna entre peso fórmula y peso molecular, y emplean indistintamente ambos términos como sinónimos. Creemos que es realmente de interés distinguir entre ambas cantidades pues, al hacerlo, se elimina la posibilidad de ambigüedad en la expresión de la concentración de las disoluciones.

El *peso milifórmula* y el *peso milimolecular* de una substancia son simplemente la milésima parte del peso fórmula y del peso molecular, respectivamente.

Así, en 100 gramos de  $\text{H}_2$  hay:

$$\frac{100 \text{ gramos}}{0,002016 \text{ gramos/milimol}} = 49600 \text{ milimoles de H}_2$$

y en 100 gramos de NaCl hay:

$$\frac{100 \text{ gramos}}{0,05844 \text{ gramos/p.mf.}} = 1711 \text{ p.mf. de NaCl}$$

## MÉTODOS DE EXPRESIÓN DE LA CONCENTRACIÓN

**Concentración formal o formularidad.** La *concentración formal*,  $F$ , de una solución expresa el número de pesos fórmula-gramo de soluto presentes en 1 litro de solución. En consecuencia, este término da también el número de pesos milifórmula-gramo de soluto por mililitro de solución.

\* EJEMPLO. Se disuelven exactamente 0,1753 gramos de NaCl en suficiente  $\text{H}_2\text{O}$  para obtener 240 ml de solución. ¿Cuál es la concentración formal en NaCl?

El número de pesos milifórmula de NaCl en 0,1753 gramos es:

$$\text{n.º de p.mf. de NaCl} = \frac{0,1753 \text{ gramos}}{0,05844 \text{ gramos/p.mf.}} = 3,000$$

$$F = \frac{\text{n.º p.mf.}}{\text{n.º ml}} = \frac{3,00 \text{ p.mf.}}{240 \text{ ml}} = 0,0125$$

**Concentración molar o molaridad.** La *molaridad*,  $M$ , de una solución define el número de pesos moleculares-gramo, o moles, de especie disuelta presentes en 1 litro de solución, o el número de milimoles por ml de solución.

La concentración molar y la concentración formal de una solución dada son con frecuencia diferentes. Así, la solución que resulta cuando se disuelve un peso fórmula-gramo de ácido oxálico (90,04 gramos de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) en suficiente agua para obtener 1,00 litro, es, por definición, 1,00 formal con respecto a la *substancia* ácido oxálico. Ahora bien, como que este soluto experimenta disociación en una extensión aproximadamente del 22 %, la concentración molar de la *especie*  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  será sólo de alrededor de 0,78  $M$ .

Análogamente, una solución preparada disolviendo 1,00 peso fórmula-gramo de cloruro de sodio (58,45 gramos) en agua suficiente para dar 1,00 litro de solución, será, por definición, 1,00  $F$  con respecto al NaCl; las concentraciones de  $\text{Na}^+$  y de  $\text{Cl}^-$  serán ambas 1,00  $M$ . La concentración molar de la especie NaCl será cero. Este es el caso general que se presenta en las soluciones de los electrolitos fuertes.

De estos ejemplos debe sacarse la conclusión de que antes de poder especificar la concentración molar de una solución es necesario disponer de información cuantitativa acerca de la composición del soluto en aquella. Por el contrario, la concentración formal se puede calcular directamente a partir de las cantidades empleadas para preparar la solución y del peso fórmula del soluto.

**Concentración normal o normalidad.** Este modo de expresión de la concentración se definirá en el Capítulo 9.

**Composición centesimal.** Los químicos expresan con frecuencia la concentración de las soluciones en porcentajes. Esta costumbre desafortunada conduce a menudo a cierta ambigüedad, tanto más cuanto que la composición centesimal de una solución puede expresarse de varios modos. Los tres métodos más comunes se definen como sigue:

$$\text{tanto por ciento en peso} = \frac{\text{peso de soluto}}{\text{peso de solución}} \times 100$$



$$\text{tanto por ciento en volumen} = \frac{\text{volumen de soluto}}{\text{volumen de solución}} \times 100$$

$$\text{tanto por ciento en peso-volumen} = \frac{\text{peso de soluto, en gramos}}{\text{volumen de solución, en ml}} \times 100$$

El lector notará que en todos los casos el denominador se refiere a la solución, y no al disolvente solamente. Además, las dos primeras expresiones son independientes de las unidades de peso o de volumen empleadas para definirlas, mientras que la tercera no lo es. El porcentaje en peso tiene la gran ventaja de ser independiente de la temperatura, mientras que los otros porcentajes no lo son; por esta razón aquél se utiliza mucho más. Las concentraciones de los reactivos que se encuentran en el comercio como soluciones acuosas suelen expresarse por su porcentaje en peso; así, por ejemplo, el ácido nítrico concentrado es del 70 %, lo cual significa que el reactivo contiene 70 gramos de  $\text{HNO}_3$  por cada 100 gramos de la solución concentrada.

El tanto por ciento en peso-volumen se suele emplear para indicar la concentración de las soluciones acuosas diluidas de los reactivos sólidos. Así, una solución de nitrato de plata al 5 % es la que se prepara disolviendo en agua 5 gramos de nitrato de plata y diluyendo a 100 ml.

Para evitar toda incertidumbre, debe indicarse explícitamente el tipo de porcentaje utilizado cuando se use este método para expresar la concentración; si se omite esta información, se fuerza al lector a decidir intuitivamente cuál de los varios tipos ha sido el empleado por el autor.

**Partes por millón.** Para referirse a las concentraciones de soluciones muy diluidas, el empleo de los tantos por ciento llega a hacerse incómodo a causa del número de ceros que son necesarios para situar la coma decimal. En estas circunstancias la concentración se expresa más adecuadamente en partes por millón (p.p.m.). Este término se define por la ecuación:

$$\text{p.p.m.} = \frac{\text{peso de soluto}}{\text{peso de solución}} \times 1\,000\,000$$

Así, una solución que contiene un 0,0003 % de níquel, contiene 3 p.p.m. de este elemento.

**Título.** Este sistema de expresar la concentración, muy útil aunque algo especializado, se define en la página 193.

### 2.3 Relaciones estequiométricas

Una ecuación química es una forma de expresión de las razones de combinación de las sustancias que participan en la reacción correspondiente, ra-

zones que se dan en el sistema químico de pesos. Así, la ecuación<sup>2</sup>:



indica que 2 pesos fórmula de nitrato de plata y 1 de cromato de potasio se combinan dando 1 peso fórmula de cromato de plata y 2 de nitrato de potasio. Ahora bien, las mediciones experimentales rara vez se obtienen expresadas directamente en pesos fórmula, sino en gramos o miligramos, en litros o mililitros. El químico, interesado en relacionar los resultados que ha obtenido con el peso de algún otro compuesto, tiene que transformar, pues, dichos datos en pesos fórmula, tomar en consideración la estequiometría de la reacción y finalmente reconvertirlos en las unidades métricas de peso ordinarias. Estas transformaciones son de importancia fundamental en Química Analítica; se resumen en las Tablas 2-2 y 2-3, y se dan a continuación algunos ejemplos de cómo se aplican.

\* EJEMPLO. ¿Cuántos gramos de  $\text{AgNO}_3$  (peso fórmula = 170) son necesarios para preparar 300 ml de una solución 0,200 F?

El número de pesos milifórmula necesarios viene dado por:

$$\begin{aligned} \text{n.}^\circ \text{ de p.mf} &= \text{n.}^\circ \text{ de ml solución} \times F \\ &= 300 \text{ ml} \times 0,200 \text{ p.mf./ml} = 60 \end{aligned}$$

El peso en gramos de  $\text{AgNO}_3$  será:

$$\begin{aligned} \text{gramos de } \text{AgNO}_3 &= \text{n.}^\circ \text{ p.mf.} \times \frac{\text{peso fórmula}}{1000} \\ &= 60 \text{ p.mf.} \times \frac{170 \text{ gramos}}{1000 \text{ p.mf.}} \\ &= 10,2 \text{ gramos} \end{aligned}$$

\* EJEMPLO. Calcular el peso de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  (p.f.g. = 332) formados a partir de 0,500 gramos de  $\text{AgNO}_3$  (p.f.g. = 170) por reacción con un exceso de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (p.f.g. = 194).

La ecuación de reacción nos indica que son necesarios 2 pesos fórmula de  $\text{AgNO}_3$  para producir 1 peso fórmula de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ . Por tanto:

$$\text{n.}^\circ \text{ p.f. de } \text{AgNO}_3 = 2 \times \text{n.}^\circ \text{ p.f. de } \text{Ag}_2\text{CrO}_4$$

---

<sup>2</sup> Para la finalidad que ahora se estudia, es ventajoso representar la reacción haciendo intervenir las fórmulas químicas. Ordinariamente es más correcto emplear la representación iónica:

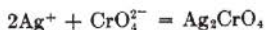


TABLA 2-2  
EXPRESIÓN DEL PESO EN UNIDADES QUÍMICAS

Unidad química	Peso en gramos de la unidad, dado por:	Método de conversión de las unidades métricas a unidades químicas
peso fórmula (p.f.)	p.f.g.	$n.^{\circ}$ de p.f. = $\frac{\text{gramos de sustancia}}{\text{p.f.g.}}$
peso milifórmula (p.mf.)	$\frac{\text{p.f.g.}}{1000}$	$n.^{\circ}$ p.mf. = $\frac{\text{gramos de sustancia} \times 1000}{\text{p.f.g.}}$
mol	p.m.g.	$n.^{\circ}$ moles = $\frac{\text{gramos de especie}}{\text{p.m.g.}}$
milimol	$\frac{\text{p.m.g.}}{1000}$	$n.^{\circ}$ milimoles = $\frac{\text{gramos de especie} \times 1000}{\text{p.m.g.}}$
equivalente (eq.)	p.eq.	$n.^{\circ}$ de eq. = $\frac{\text{gramos de sustancia}}{\text{p.eq.}}$
miliequivalente (meq.)	$\frac{\text{p.eq.}}{1000}$	$n.^{\circ}$ de meq. = $\frac{\text{gramos de sustancia} \times 1000}{\text{p.eq.}}$

TABLA 2-3  
EXPRESIÓN DE LA CONCENTRACIÓN EN UNIDADES QUÍMICAS

Expresión química de la concentración	Método de cálculo a partir de las unidades químicas de peso	Método de cálculo a partir de las unidades métricas de peso
Formularidad, $F$	$F = \frac{n.^{\circ} \text{ de pesos fórmula}}{n.^{\circ} \text{ de litros solución}}$ $= n.^{\circ} \text{ p.m./ml solución}$	$F = \frac{\text{gramos soluto}}{\text{litros solución} \times \text{p.f.g.}}$ $= \frac{\text{gramos soluto} \times 1000}{\text{ml solución} \times \text{p.f.g.}}$
Molaridad, $M$	$M = \frac{n.^{\circ} \text{ de moles}}{n.^{\circ} \text{ litros solución}}$ $= \frac{n.^{\circ} \text{ milimoles}}{\text{ml solución}}$	$M = \frac{\text{gramos soluto}}{\text{litros solución} \times \text{p.m.g.}}$ $= \frac{\text{gramos soluto} \times 1000}{\text{ml solución} \times \text{p.m.g.}}$
Normalidad, $N$	$N = \frac{n.^{\circ} \text{ equivalentes}}{n.^{\circ} \text{ litros solución}}$ $= \frac{n.^{\circ} \text{ meq.}}{\text{ml solución}}$	$N = \frac{\text{gramos soluto}}{\text{litros solución} \times \text{p.eq.}}$ $= \frac{\text{gramos soluto} \times 1000}{\text{ml solución} \times \text{p.eq.}}$

Substituyendo los números de pesos fórmula por las expresiones equivalentes, se obtiene:

$$\frac{\text{gramos de AgNO}_3}{\text{p.f.g. AgNO}_3} = \frac{2 \times \text{gramos de Ag}_2\text{CrO}_4}{\text{p.f.g. Ag}_2\text{CrO}_4}$$

Despejando:

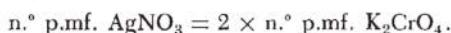
$$\text{gramos de Ag}_2\text{CrO}_4 = \text{gramos AgNO}_3 \times \frac{\text{p.f.g. Ag}_2\text{CrO}_4}{2 \times \text{p.f.g. AgNO}_3}$$

y substituyendo los datos numéricos:

$$\text{gramos de Ag}_2\text{CrO}_4 = 0,500 \times \frac{332}{2 \times 170} = 0,488.$$

\* EJEMPLO. ¿Cuántos mililitros de  $\text{AgNO}_3$  0,100 *F* son necesarios para precipitar totalmente el ion  $\text{CrO}_4^{2-}$  contenido en 1,40 gramos de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  (p.f.g. = 194)?

Como que se pide el resultado en mililitros, es conveniente realizar el cálculo en pesos milifórmula. Igual que en el ejemplo anterior, la ecuación de reacción indica que:



Substituyendo estas cantidades por sus expresiones equivalentes se obtiene:

$$m_{\text{AgNO}_3} \times F_{\text{AgNO}_3} = \frac{2 \times \text{gramos K}_2\text{CrO}_4}{\text{p.mf. K}_2\text{CrO}_4}.$$

Despejando y substituyendo los valores numéricos resulta:

$$m_{\text{AgNO}_3} = \frac{2 \times 1,40 \text{ gramos}}{0,100 \text{ p.mf./ml} \times 0,194 \text{ gramos/p.mf.}} = 144 \text{ ml.}$$

\* EJEMPLO. ¿Qué volumen de  $\text{H}_2$  (p.f.g. = 2,016), medido en c.n., se desprenderá al tratar 1,000 gramos de  $\text{Zn}$  (p.f.g. = 65,4) con 21,5 ml de  $\text{HCl}$  0,0930 *F*?

La ecuación de reacción es:



de la cual deducimos que:

$$n.^{\circ} \text{ p.mf. de H}^+ \text{ consumidos} = 2 \times n.^{\circ} \text{ p.mf. de Zn consumido.}$$

El número de pesos milifórmula de cada una de las sustancias reaccionantes se calcula fácilmente:

$$\text{n.}^\circ \text{ p.mf. Zn} = \frac{1,000 \text{ gramos}}{0,0654 \text{ gramos/p.mf.}} = 1,53 \text{ p.mf.}$$

$$\text{n.}^\circ \text{ p.mf. H}^+ = 21,5 \text{ ml} \times 0,0930 \text{ p.mf./ml} = 2,00 \text{ p.mf.}$$

Como que 2,00 p.mf. de  $\text{H}^+$  consumirán solamente 1,00 p.mf. de Zn, quedará un exceso de 0,53 p.mf. de Zn después de terminada la reacción, y el número de p.mf. de  $\text{H}_2$  producidos quedará determinado por el número de p.mf. de  $\text{H}^+$  presentes inicialmente. Así, podemos decir que:

$$\text{n.}^\circ \text{ p.mf. H}_2 = \frac{1}{2} \text{ n.}^\circ \text{ p.mf. H}^+$$

luego:

$$\text{n.}^\circ \text{ p.mf. H}_2 \text{ producidos} = \frac{2,00 \text{ p.mf.}}{2} = 1,00 \text{ p.mf.} = 0,001 \text{ p.f.g.}$$

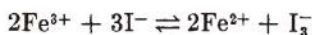
y, sabiendo que 1 peso fórmula gramo de cualquier gas ocupa 22,4 litros en condiciones normales, resulta:

$$V_{\text{H}_2} = 0,001 \text{ p.f.g.} \times 22,4 \frac{\text{litros}}{\text{p.f.g.}} = 0,0224 \text{ litros.}$$

Todo problema relativo a estequiometría puede resolverse aplicando estas definiciones fundamentales. El lector debe cultivar su capacidad de manejarlas para obtener la ecuación que convenga a cada caso.

## 2.4 Equilibrio químico

La mayor parte de las reacciones de que vamos a ocuparnos en esta asignatura, no tienen lugar hasta completarse, sino que, por el contrario, tienden a un estado en el que dos reacciones opuestas ocurren con velocidades iguales. Por ejemplo, si se mezclan dos soluciones que contengan iones  $\text{Fe(III)}$  y iones yoduro, tiene lugar la reacción:



Análogamente, el ion hierro(II), agregado a una solución de ion tri-yoduro, provoca la reacción inversa. Ahora bien, la extensión en que tiene lugar cada uno de los dos procesos puede calibrarse fácilmente midiendo la intensidad del color rojo-anaranjado que el ion tri-yoduro imparte al sistema. Tal medición revela

que la cantidad de esta substancia crece rápidamente al principio hasta alcanzar un valor constante, en el que se mantiene en tanto en cuanto no se alteren las condiciones. No obstante, si pudiéramos examinar la reacción a un nivel molecular, hallaríamos que las dos reacciones opuestas siguen ocurriendo simultáneamente, y que la constancia observada de la concentración del ion tri-ioduro es el resultado de la igualdad de las dos velocidades de reacción. En estas circunstancias, se ha alcanzado un estado de equilibrio dinámico.

Las concentraciones relativas de las substancias reaccionantes y de los productos de la reacción en el equilibrio (esto es, la posición del equilibrio) dependen de un modo importante de la propia naturaleza de las substancias que intervienen. Así, si las especies que figuran en el primer miembro de una ecuación química presentan una tendencia a reaccionar entre sí mucho mayor que las del segundo miembro, el equilibrio tenderá a establecerse hacia este segundo miembro.

Las concentraciones correspondientes al estado de equilibrio pueden modificarse aplicando perturbaciones al sistema: éstas pueden consistir en una modificación de la temperatura, de la presión o de la concentración de uno de los reactivos. Los efectos de estas variables son predecibles a partir del célebre *principio de Le Chatelier*, que establece que un equilibrio se desplaza siempre en la dirección adecuada para contrarrestar los efectos de la perturbación impuesta. Así, un aumento de la temperatura da lugar a un desplazamiento del equilibrio en el sentido en que se absorbe calor. Análogamente, un aumento de presión da como resultado un desplazamiento que favorezca la producción de aquellas substancias que ocupen el volumen menor. La alteración de un equilibrio por adición de una de las especies participantes presenta un interés especial para el químico analítico, por lo cual examinaremos con considerable detalle los aspectos cuantitativos de este efecto en Capítulos posteriores.

## CONSTANTES DE EQUILIBRIO

**Formulación de las constantes de equilibrio.** Hasta ahora hemos considerado solamente los efectos cualitativos de la temperatura, la presión y la concentración sobre la situación de un equilibrio químico, pero es posible también describir de un modo cuantitativo la influencia de las dos últimas variables por medio de ciertas ecuaciones matemáticas que reciben el nombre de *expresiones de las constantes de equilibrio*. Estas son de gran importancia en Química Analítica, por lo que una gran parte de este texto está dedicada a la aplicación de las mismas a los problemas químicos. Los párrafos siguientes constituyen un breve repaso de esta materia.

Consideremos primero la ecuación general de un equilibrio químico:

