

biblioteca
de químicas

Paloma Yáñez-Sedeño Orive
José Manuel Pingarrón Carrazón
Francisco Javier Manuel de Villena Rueda

Problemas resueltos de Química analítica



EDITORIAL
SÍNTESIS

PROBLEMAS RESUELTOS DE QUÍMICA ANALÍTICA

Paloma Yáñez-Sedeño Orive

José Manuel Pingarrón Carrazón

Francisco Javier Manuel de Villena Rueda



ÍNDICE

PRÓLOGO	9
1. PRINCIPIOS BÁSICOS	11
1.1. Definición de Química analítica	12
1.2. Propiedades analíticas	12
1.3. Métodos analíticos. Definición y clasificación	12
1.4. Etapas del método analítico	13
1.5. Actividad y coeficientes de actividad	13
1.6. Constantes de equilibrio	14
2. EQUILIBRIO ÁCIDO-BASE	15
2.1. Conceptos fundamentales	16
2.1.1. Fuerza de los ácidos y las bases	16
2.1.2. Efecto nivelador del disolvente	17
2.2. Cálculo del pH en diferentes sistemas	18
2.2.1. Ácidos y bases fuertes	18
2.2.2. Ácidos y bases débiles	18
2.2.3. Sistemas polipróticos	20
2.2.4. Mezclas de ácidos o de bases de sistemas diferentes	22
2.3. Disoluciones reguladoras	22
2.3.1. Capacidad reguladora	22
2.4. Consideraciones generales sobre las volumetrías	23

2.5.	Volumetrías ácido-base	24
2.5.1.	Curvas de valoración	24
2.5.2.	Detección del punto final	27
2.5.3.	Indicadores visuales ácido-base	27
2.5.4.	Selección del indicador y factibilidad de las valoraciones	28
2.5.5.	Error de valoración	28
2.5.6.	Valoración simultánea o sucesiva de mezclas de ácidos o bases	28
2.5.7.	Valoración de un ácido poliprótico con una base fuerte	29
2.5.8.	Valoración de aniones de ácidos polipróticos con un ácido fuerte	30
2.6.	Ejemplos resueltos	30
Problemas	89
3.	EQUILIBRIO DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS	101
3.1.	Definiciones	102
3.2.	Cálculo de concentraciones en el equilibrio	102
3.2.1.	Sistemas de índice de coordinación la unidad	103
3.2.2.	Sistemas de índice de coordinación superior a la unidad	103
3.3.	Constantes condicionales	104
3.4.	Volumetrías basadas en las reacciones de formación de complejos	105
3.4.1.	Volumetrías de formación de complejos con ligandos monodentados	105
3.4.2.	Volumetrías de formación de complejos con ácidos aminopolicarboxílicos	106
3.5.	Ejemplos resueltos	110
Problemas	129
4.	EQUILIBRIO DE PRECIPITACIÓN	135
4.1.	Solubilidad y producto de solubilidad	136
4.2.	Comienzo y final de la precipitación	136
4.3.	Factores que afectan a la solubilidad de los precipitados	136
4.3.1.	Efecto de ion común	136
4.3.2.	Efecto salino	137
4.3.3.	Reacciones colaterales	137
4.4.	Formación de precipitados. Pureza de un precipitado	138
4.4.1.	Reglas para la obtención de precipitados y para su filtración	139
4.5.	Gravimetrías	139
4.5.1.	Etapas experimentales del procedimiento gravimétrico	139
4.5.2.	Factor gravimétrico	140
4.5.3.	Reactivos precipitantes	140
4.6.	Volumetrías basadas en reacciones de precipitación	140
4.6.1.	Requisitos de las volumetrías de precipitación	140
4.6.2.	Curvas de valoración	141
4.6.3.	Ejemplos de volumetrías de precipitación	142
4.6.4.	Indicación potenciométrica del punto final	144

4.7. Ejemplos resueltos	145
Problemas	176
5. EQUILIBRIO REDOX	183
5.1. Definiciones	184
5.2. Previsión de reacciones redox	184
5.3. Factores que modifican el potencial redox	185
5.3.1. Influencia del pH cuando los protones participan en la reacción redox	185
5.3.2. Influencia de las reacciones colaterales	185
5.4. Dismutación y estabilización de estados de oxidación	188
5.4.1. Factores que afectan a la dismutación y estabilización	188
5.5. Sistemas redox del agua	189
5.6. Volumetrías redox	190
5.6.1. Curva de valoración	191
5.6.2. Factibilidad de las valoraciones	194
5.6.3. Valoraciones diferenciales	194
5.6.4. Detección del punto final	194
5.6.5. Oxidantes y reductores empleados como valorantes en Química analítica	197
5.7. Ejemplos resueltos	200
Problemas	225
APÉNDICES	231
1. Constantes de disociación ácida	233
2. Diagramas $\log C = f(\text{pH})$	243
3. Disoluciones reguladoras	251
4. Patrones primarios ácido-base	253
5. Indicadores ácido-base	255
6. Constantes de formación de complejos	257
7. Diagramas $\log C = f(\text{pL})$	269
8. Productos de solubilidad	275
9. Reactivos precipitantes	287
10. Potenciales normales o formales	289
11. Indicadores redox	295
12. Patrones primarios redox y principales aplicaciones	297
BIBLIOGRAFÍA	303

PRÓLOGO

El libro titulado *Problemas resueltos de Química analítica* nace como una aportación necesaria, desde el punto de vista docente, para llenar un espacio extrañamente vacío en la bibliografía en español acerca de una de las materias de impartición más generalizada en las titulaciones de Química en las Universidades españolas. La Química analítica que se imparte en los primeros cursos de la licenciatura suele consistir en un estudio, más o menos profundo dependiendo de las particularidades de cada plan de estudios, de los equilibrios iónicos en disolución (fundamentalmente acuosa) y en sus aplicaciones analíticas más clásicas como son las volumetrías y gravimetrías y, en algunos casos, en el análisis cualitativo. Si bien los contenidos que se imparten en las clases teóricas están bien cubiertos por distintas obras, la mayoría de ellas traducidas al español de su versión original en inglés, no pasa lo mismo con los problemas numéricos sobre dichos contenidos, los cuales, sin embargo, suelen constituir una parte esencial de las preguntas de los exámenes y, por lo tanto, de la calificación obtenida por los estudiantes. Es para cubrir esta, en nuestra opinión, carencia por lo que nace este libro, fruto de la experiencia docente acu-

mulada durante muchos años en estas enseñanzas por sus autores.

El libro comienza con un pequeño capítulo de principios básicos, en el que se dan a modo de definiciones cortas los términos conceptuales básicos concernientes a la definición, objeto y propiedades jerarquizadas de la Química analítica. Tras este capítulo de introducción, el libro se divide en los cuatro grandes bloques clásicos que se suelen abordar en la impartición de estas enseñanzas: equilibrio ácido-base, equilibrio de formación de complejos, equilibrio de precipitación y equilibrio redox. La estructura del libro es análoga para cada uno de estos cuatro grandes capítulos. En primer lugar se lleva a cabo un resumen de los contenidos que se imparten en las clases de teoría, con objeto de proporcionar al lector una base conceptual previa a la resolución de los ejercicios, para después dar una serie de ejemplos cuidadosamente escogidos de ejercicios numéricos resueltos de forma completa, tanto de problemas de cálculo de concentraciones en el equilibrio, como de sus aplicaciones más usuales al análisis cuantitativo clásico (análisis volumétrico y análisis gravimétrico). El número de ejercicios resueltos ha procurado estar en consonancia

con el tiempo que se dedica, al menos en la Universidad Complutense de Madrid, en la programación docente a impartir cada uno de los bloques referidos. Finalmente, se dan una serie de enunciados de ejercicios con su correspondiente solución, con objeto de estimular al estudiante para que se enfrente a solas con la resolución de los mismos. Este enfoque pedagógico del libro pretendemos que sea de gran ayuda para los alumnos de la citada materia, en la que, desafortunadamente,

y en parte debido a que se suele impartir en primer curso de la licenciatura, existe un considerable fracaso escolar.

Por último, los autores del libro quieren agradecer a todas aquellas personas, maestros que nos enseñaron en su momento cómo se debía impartir esta materia, y a nuestros colaboradores actuales, Ángel Julio Reviejo García y Araceli González Cortés, por su ayuda inestimable para que este libro haya podido ver la luz.

PRINCIPIOS BÁSICOS

- 1.1. Definición de Química analítica**
- 1.2. Propiedades analíticas**
- 1.3. Métodos analíticos. Definición y clasificación**
- 1.4. Etapas del método analítico**
- 1.5. Actividad y coeficientes de actividad**
- 1.6. Constantes de equilibrio**

1.1. Definición de Química analítica

La Química analítica es “una ciencia metro-lógica que desarrolla, optimiza y aplica herramientas (materiales, metodológicas y estratégicas) de amplia naturaleza, que se concretan en procesos de medida encaminados a obtener información (bio)química de calidad, tanto parcial (presencia/concentración en muestra de especies-analitos (bio)químicos) como global, sobre materias o sistemas de amplia naturaleza (química, bioquímica, biológica) en el espacio y en el tiempo, para resolver problemas científicos, técnicos, económicos y sociales” (Valcárcel, 1999).

Según el tipo de información requerida, la Química analítica presenta tres aspectos diferentes:

- a) *Análisis cualitativo*. Su objetivo es la identificación de los analitos presentes en una muestra.
- b) *Análisis cuantitativo*. Su objetivo es determinar la cantidad o proporción en que se encuentran los analitos en un material.
- c) *Análisis estructural*. Su objetivo es el establecimiento de una estructura (bio)química.

1.2. Propiedades analíticas

Las propiedades analíticas se dividen en (Valcárcel, 1999):

A) Propiedades supremas

Exactitud. Proximidad entre un resultado individual o una media de una serie de resultados y el valor verdadero o valor garantizado al máximo.

Representatividad. Grado de concordancia entre la muestra tomada y la definición del problema analítico a resolver.

B) Propiedades básicas

Precisión. Grado de concordancia de una serie de resultados entre ellos, obtenidos aplicando el mismo proceso analítico a la misma muestra en circunstancias idénticas (*repetibilidad*) y algo o muy distintas (*reproducibilidad*).

Sensibilidad. Concentración mínima o concentración más baja de una sustancia que es detectable (análisis cualitativo) o determinable (análisis cuantitativo) con una certidumbre conocida.

Selectividad. Indicación de la preferencia que un método particular demuestra para una sustancia sobre otra. En el caso de una respuesta específica para un analito se debe hablar de *especificidad*.

Muestreo adecuado. Para obtener resultados analíticos de calidad es necesario disponer de una muestra que sea representativa del lote que se quiere analizar.

C) Propiedades complementarias

Rapidez. Se refiere al tiempo de análisis, que generalmente se expresa mediante la *frecuencia de muestreo*, que se define como el número de muestras procesadas de forma completa por unidad de tiempo.

Costes. Pueden ser generales y específicos.

Seguridad. Del operador, del personal del laboratorio y del medio ambiente (desechos).

1.3. Métodos analíticos. Definición y clasificación

El método analítico es el conjunto de operaciones específicas para caracterizar (identificar y/o determinar) un analito en una determinada muestra.

Los métodos analíticos pueden dividirse de una manera general en *químicos* o *instrumentales*. Los métodos químicos son aquellos que se basan en las reacciones químicas que se producen cuando

se utilizan reactivos elegidos convenientemente. En general, la medida de la masa (*gravimetría*) o del volumen (*volúmetría*) es la parte esencial del método. Los métodos instrumentales emplean instrumentos basados en principios eléctricos (métodos electroanalíticos), ópticos (métodos ópticos de análisis), térmicos, magnéticos, radioquímicos, etc. En estos casos, se mide una interacción de la materia con la energía de uno de esos tipos y se relaciona con la concentración del analito en la muestra. Los métodos químicos tienen un carácter absoluto, ya que la transformación del analito debe ser completa. Sin embargo, los métodos instrumentales son relativos.

1.4. Etapas del método analítico

Las etapas esenciales del método analítico generalizado son:

- a) *Definición del problema analítico.* Es decir, ¿qué información analítica se requiere?, ¿de qué técnicas se dispone para abordar el problema teniendo en cuenta los niveles requeridos de fiabilidad general (exactitud, sensibilidad, precisión)?, ¿cuántas determinaciones se van a efectuar?, ¿qué método se debe usar?
- b) *Toma de muestra.* El objetivo es obtener una muestra de laboratorio que sea representativa del total del material que se va a investigar.
- c) *Transformación del analito en la forma observable o medible.* Implica, normalmente, dos aspectos: llevar la muestra al estado físico o químico adecuado (en la mayoría de los casos implica la puesta en disolución de la muestra), y eliminación de interferencias.
- d) *Observación o medida de la propiedad escogida.* Se lleva a cabo con alguno de los siguientes métodos: 1. métodos no discriminitorios, se basan en la medida de cantidades de materia (masa, volumen) sin tener en cuenta su naturaleza; 2. métodos

semidiscriminitorios, basados en la medida de propiedades que son función de la naturaleza de la sustancia o componente en cuestión, pero no de su cantidad (ejemplo, conductividad); 3. métodos discriminitorios, basados en la medida de propiedades físico-químicas, cuya magnitud es función de las condiciones en que se llevan a cabo las medidas (la mayoría de los métodos instrumentales).

- e) *Tratamiento y evaluación de los datos.* El objetivo es obtener un resultado analítico significativo a partir del conjunto de los datos obtenidos en la etapa anterior. Requiere un tratamiento estadístico de dichos datos.
- f) *Decisiones sobre el problema original.* Esta etapa consiste en hacer uso del resultado obtenido para tomar una decisión en el sentido de qué acción hay que realizar con relación al problema original.

1.5. Actividad y coeficientes de actividad

En Química analítica, la presencia de las diferentes especies químicas en disolución se caracteriza por su concentración. Sin embargo, desde el punto de vista del equilibrio químico, es interesante conocer el grado de efectividad con que participan en el mismo dichas especies. Esto hace preciso tener en cuenta, además de la concentración analítica de la especie química, el ambiente iónico que rodea a dicha especie en disolución. Esta participación efectiva de las especies químicas en los equilibrios es lo que constituye su *actividad* (a_i), magnitud que está relacionada con su concentración (c_i) a través de un factor, γ_i , llamado factor de actividad expresado por:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{c_i}$$

Para las especies moleculares neutras, la actividad es igual a la concentración ($\gamma = 1$) ya

que en ausencia de cargas no existen interacciones electrostáticas. Sin embargo, para una especie iónica, el factor de actividad puede relacionarse cuantitativamente con las características de dicho ion y de la disolución en la que se encuentra, mediante la ley límite de Debye-Hückel:

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

donde A es un conjunto de constantes que para el agua a 25 °C vale 0.512, z_i es la carga del ion y μ es la fuerza iónica de la disolución, que se calcula mediante la expresión:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i (C_i \times z_i^2)$$

En disoluciones diluidas, los coeficientes de actividad son inferiores a la unidad, y su valor disminuye a medida que aumenta la fuerza iónica.

1.6. Constantes de equilibrio

Para un equilibrio:



Se define la *constante termodinámica* de dicho equilibrio como:

$$K^0 = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

dependiendo exclusivamente de la presión y la temperatura.

El manejo de esta constante para realizar cálculos en el equilibrio requiere el conocimiento exacto de las actividades y, por tanto, de los coeficientes de actividad de las especies que participan en el mismo. Por eso resulta más útil emplear la *constante aparente*, que implica la utilización de concentraciones en lugar de actividades de las especies. Así, para el equilibrio anterior, dicha constante aparente es:

$$K_c = \frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b}$$

siendo la que se utiliza para los cálculos de equilibrio en Química analítica. La constante aparente depende, además de la presión y la temperatura, de la fuerza iónica de la disolución, pudiendo deducirse fácilmente que:

$$K_c = \frac{K^0}{\gamma_C^c \gamma_D^d / \gamma_A^a \gamma_B^b}$$

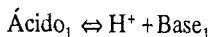
Es decir, las constantes aparentes o de concentración son sólo constantes a fuerza iónica fija.

EQUILIBRIO ÁCIDO-BASE

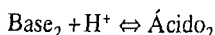
- 2.1. Conceptos fundamentales
 - 2.2. Cálculo del pH en diferentes sistemas
 - 2.3. Disoluciones reguladoras
 - 2.4. Consideraciones generales sobre las volumetrías
 - 2.5. Volumetrías ácido-base
 - 2.6. Ejemplos resueltos
- Problemas

2.1. Conceptos fundamentales

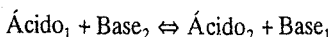
Para que una sustancia con carácter ácido (capaz de ceder protones) pueda manifestar sus propiedades, es necesario que exista una sustancia aceptora de esos protones, es decir una base, e inversamente en lo que concierne a una base. Es decir, para que se manifieste el carácter ácido o básico de un protólito de un par 1:



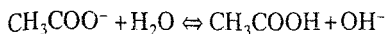
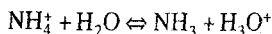
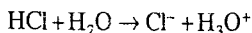
es necesario asociarle el protólito antagonista de un par 2:



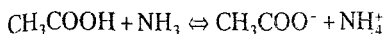
con lo que la ecuación general resultante de las dos anteriores:



expresa que toda manifestación del carácter ácido o básico se reduce a una transferencia de protones entre dos pares de ácidos y bases conjugados que compiten por el protón. Este razonamiento es válido tanto para medios acuosos como no acuosos. Así, en agua, las reacciones ácido-base deben escribirse como:



mientras que en un disolvente como el amoníaco, un ácido tal como el ácido acético se disocia incluso mejor que en el agua:

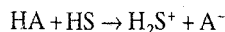


La condición para que el disolvente pueda revelar el carácter ácido o básico de una sustancia es que pueda aceptar o dar protones. Un disolvente de estas características se denomina

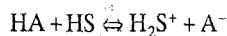
prótico, en contraposición con un disolvente *aprótico*, o inerte, el cual no intercambia protones con el protólito. El agua es un disolvente *anfiprótico*, capaz de aceptar o dar protones.

2.1.1. Fuerza de los ácidos y las bases

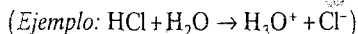
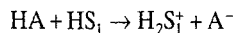
Supóngase una disolución de un ácido HA en un disolvente HS, que en este caso hará el papel de base. De un modo cualitativo, la fuerza del ácido estará ligada a la extensión con que se produzca la transferencia de protones. *El ácido es fuerte en el disolvente HS si la transferencia es total*, según:



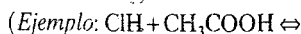
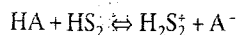
El ácido es débil en ese disolvente si la transferencia es parcial, según el equilibrio:



Por consiguiente, la fuerza de un ácido depende de su aptitud más o menos grande para ceder protones. Ahora bien, puesto que los protones no existen en estado libre, es necesario considerar la aptitud del disolvente para aceptarlos. Un ácido puede comportarse como fuerte en un disolvente HS₁, buen aceptor de protones:

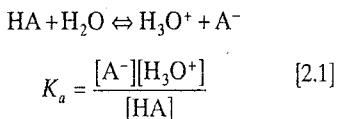


y este mismo ácido, disuelto en un disolvente HS₂, mucho menos buen aceptor de protones, puede ser débil, es decir, sólo transferir sus protones de un modo parcial:



De este modo, *la fuerza de un ácido aparece con un carácter relativo unido a la aptitud del ácido para ceder sus protones y a la del disolvente para aceptarlos*. El razonamiento es completamente simétrico en el caso de las bases.

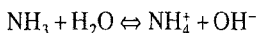
La medida de la extensión con la que se produce una reacción ácido-base con transferencia parcial de protones con el disolvente viene dada por el valor de la constante de equilibrio que se establece. Para el disolvente agua y considerando la disociación de un ácido:



que es la constante de disociación del ácido, o *constante de acidez*. Por lo tanto, un ácido será tanto más fuerte cuanto más disociado esté y, por consiguiente, cuanto más elevada sea su constante de disociación. En la práctica suele usarse la notación logarítmica:

$$pK_a = -\log K_a \quad [2.2]$$

Considerando la disociación de las bases débiles en agua, como por ejemplo:



con una constante de equilibrio, o *constante de basicidad*, K_b :

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad [2.3]$$

multiplicando numerador y denominador por $[\text{H}^+]$, se tiene:

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \times \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} = \frac{K_w}{K_a} \quad [2.4]$$

es decir:

$$K_a K_b = 10^{-14} = K_w \quad [2.5]$$

o bien:

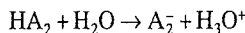
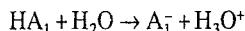
$$pK_a + pK_b = 14 \quad [2.6]$$

Una base es tanto más fuerte cuanto más elevada sea su K_b , o bien cuanto menor sea el valor de K_a de su ácido conjugado. El orden de los valores crecientes de K_a es el orden de fuerza decreciente de las bases conjugadas.

En el Apéndice 1 se presentan los valores de las constantes de disociación ácida de los ácidos conjugados, en forma de pK_a , para algunas sustancias ordenadas alfabéticamente.

2.1.2. Efecto nivelador del disolvente

Sean dos ácidos fuertes en disolución acuosa HA_1 y HA_2 :



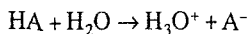
Aunque las disoluciones hayan sido preparadas a partir de especies químicas diferentes, el efecto de proporcionar el protón hidratado es el mismo. *El ácido más fuerte que puede existir en disolución acuosa es el ion H_3O^+ , y la base más fuerte es el ion OH^-* . Por ejemplo, los ácidos HClO_4 , H_2SO_4 y HCl , aparecen como iguales en fuerza cuando se encuentran en disolución acuosa; han sido llevados al *mismo nivel*. Del mismo modo, se observa una fuerza igual como bases para LiOH , NaOH y KOH en agua. Esta propiedad del disolvente se denomina *efecto nivelador* y así el agua nivela a todos los ácidos fuertes a la fuerza del ion hidronio y a todas las bases fuertes a la fuerza del ion hidróxido. En un disolvente S distinto del agua, todos los ácidos más fuertes que el ácido conjugado HS^+ del disolvente sufren el efecto nivelador.

En términos generales, en un disolvente más ácido que el agua, como el ácido acético anhidro, todos los ácidos serán más débiles, e inversamente las bases serán más fuertes. En un disolvente más básico que el agua, como por ejemplo NH_3 líquido, todos los ácidos serán más fuertes y las bases más débiles.

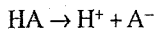
2.2. Cálculo del pH en diferentes sistemas

2.2.1. Ácidos y bases fuertes

Para un ácido fuerte monoprótico, HA, de concentración C_a :



o simplificando,



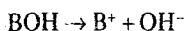
el balance de masa es: $C_a = [\text{A}^-]$, y el balance de cargas: $[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$. Sustituyendo:

$$[\text{H}^+] = C_a + [\text{OH}^-] \quad [2.7]$$

Puesto que $[\text{OH}^-]$ sólo tiene que considerarse para disoluciones muy diluidas ($C_a < 10^{-6}$ M), queda finalmente la expresión:

$$[\text{H}^+] = C_a \quad [2.8]$$

Para una base fuerte, BOH, de concentración C_b :



el balance de masa es $C_b = [\text{B}^+]$, y el de cargas: $[\text{H}^+] + [\text{B}^+] = [\text{OH}^-]$. Sustituyendo:

$$[\text{H}^+] + C_b = [\text{OH}^-] \quad [2.9]$$

y cuando no se tenga una base fuerte muy diluida, es decir, cuando $C_b > 10^{-6}$ M:

$$[\text{OH}^-] = C_b \quad [2.10]$$

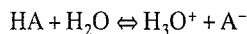
Cuando se tengan ácidos o bases fuertes muy diluidos, será necesario resolver las ecuaciones [2.7] o [2.9] completas, que pueden escribirse como:

$$[\text{H}^+] = C_a + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \quad [2.11]$$

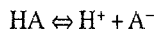
$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} + C_b \quad [2.12]$$

2.2.2. Ácidos y bases débiles

A) Ácido débil HA



o simplificando:



La resolución general del equilibrio implica considerar los correspondientes balances de masa y de cargas:

$$C_a = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \quad [2.13]$$

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \quad [2.14]$$

Este último balance coincide con el *balance protónico*, que expresa lo siguiente: *la suma de las concentraciones de las especies que se forman ganando protones a partir de la especie original puesta en disolución, más la concentración de protones, es igual a la suma de las concentraciones de las especies que se forman cediendo protones a partir de la especie original, más la concentración de OH^- .*

Despejando [HA] de la constante de equilibrio K_a y sustituyendo en el balance de masas:

$$C_a = \frac{[A^-][H^+]}{K_a} + [A^-] = [A^-] \left[1 + \frac{[H^+]}{K_a} \right] \quad [2.15]$$

Despejando $[A^-]$:

$$[A^-] = \frac{C_a}{1 + \frac{[H^+]}{K_a}} = \frac{C_a K_a}{K_a + [H^+]} \quad [2.16]$$

Sustituyendo este valor de $[A^-]$ en la ecuación [2.14] y poniendo $[OH^-]$ en función de $[H^+]$ a partir de K_w , se obtiene finalmente:

$$[H^+] = \frac{C_a K_a}{K_a + [H^+]} + \frac{K_w}{[H^+]} \quad [2.17]$$

Esta ecuación pocas veces tiene que usarse de modo completo. El segundo sumando de la derecha sólo es significativo para disoluciones muy diluidas de ácidos muy débiles, situación de escasa importancia en Química analítica. *La situación normal es que la acidez aportada por el agua sea muy inferior a la suministrada por el ácido.* Entonces queda:

$$[H^+] = \frac{C_a K_a}{K_a + [H^+]} \quad [2.17]$$

A esta misma ecuación se llega también a partir de la expresión de la constante de equilibrio:

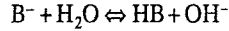
$$K_a = \frac{[H^+]^2}{C_a - [H^+]} \quad [2.19]$$

Al ser un ácido débil, $[H^+] \gg K_a$, y además, la concentración disociada será mucho menor que la concentración inicial, es decir: $C_a - [H^+] \approx C_a$. En ambos casos queda:

$$[H^+] = \sqrt{C_a K_a}$$

B) Base débil B⁻

Si se disuelve en agua una sal como NaB donde el anión B⁻ se comporta como una base débil, se tiene la reacción ácido-base:



con la constante K_b correspondiente. Con un razonamiento completamente análogo al del ácido débil, hay que considerar ahora el balance de masa:

$$C_b = [B^-] + [HB] \quad [2.21]$$

y el balance de cargas:

$$[Na^+] + [H^+] = [B^-] + [OH^-] \quad [2.22]$$

pero como $[Na^+] = C_b = [B^-] + [HB]$, sustituyendo en el balance de cargas se llega a:

$$[HB] + [H^+] = [OH^-] \quad [2.23]$$

que es el balance protónico. Despejando adecuadamente, como en el caso del ácido débil, se llega a la expresión general:

$$[OH^-] = \frac{C_b K_b}{K_b + [OH^-]} + \frac{K_w}{[OH^-]} \quad [2.24]$$

Al igual que en el caso del ácido débil, el primer sumando del segundo término suele ser el predominante para la gran mayoría de las situaciones prácticas, ya que el segundo sumando sólo es relevante cuando la base sea muy débil o cuando esté muy diluida. La constante de equilibrio es:

$$K_b = \frac{[OH^-]^2}{C_b - [OH^-]} \quad [2.25]$$

Como se trata de una base débil, $[\text{OH}^-] \gg K_b$, y además, $C_b - [\text{OH}^-] \approx C_b$, por lo que:

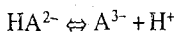
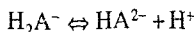
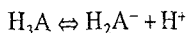
$$[\text{OH}^-] = \sqrt{C_b K_b} \quad [2.26]$$

Estos sistemas también pueden resolverse gráficamente. En el Apéndice 2 se describe la forma de representar los diagramas log C-pH para los ácidos y bases de sistemas monopróticos, así como el modo de calcular gráficamente el pH y la composición de sus disoluciones.

2.2.3. Sistemas polipróticos

A) Ácido débil $H_n A$

Supóngase un ácido triprótico H_3A , que se disocia según:



El balance de masa es:

$$C_a = [H_3A] + [H_2A^-] + [HA^{2-}] + [A^{3-}] \quad [2.27]$$

En el balance de cargas se debe considerar el número de cargas de los iones procedentes del ácido inicial:

$$[\text{H}^+] = [H_2A^-] + 2[HA^{2-}] + 3[A^{3-}] + [\text{OH}^-] \quad [2.28]$$

siendo esta ecuación la misma que el balance protonico.

La situación más común en las aplicaciones analíticas es aquella en la que la acidez aportada por el agua es despreciable frente a la suministrada por el ácido débil, y además: $pK_1 < pK_2 < pK_3$, donde:

$$K_1 = \frac{[H_2A^-][H^+]}{[H_3A]}$$

$$K_2 = \frac{[HA^{2-}][H^+]}{[H_2A^-]} \quad [2.29]$$

$$K_3 = \frac{[A^{3-}][H^+]}{[HA^{2-}]}$$

En estas condiciones, el término predominante en la ecuación [2.28] es $[H_2A^-]$, con lo que la solución buscada es:

$$[\text{H}^+] = [H_2A^-] \quad [2.30]$$

O, lo que es lo mismo, la primera disociación es la que determina el pH de la disolución, cumpliéndose:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_a - [\text{H}^+]} \quad [2.31]$$

B) Base débil A^{n-}

Si se pone en disolución una base débil del tipo Na_3A , el balance de masa es:

$$C_b = [H_3A] + [H_2A^-] + [HA^{2-}] + [A^{3-}] \quad [2.32]$$

y el de cargas:

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [H_2A^-] + 2[HA^{2-}] + 3[A^{3-}] + [\text{OH}^-] \quad [2.33]$$

Como $[\text{Na}^+] = 3C_b$, sustituyendo y combinando ambas ecuaciones se obtiene el balance protonico:

$$[\text{H}^+] + [HA^-] + 2[H_2A^-] + 3[H_3A] = [\text{OH}^-] \quad [2.34]$$

El caso más usual en Química analítica es aquel en el que la basicidad del agua es despreciable frente a la de la base A^{3-} . Además, $pK_{b3} > pK_{b2} > pK_{b1}$, siendo:

$$K_{b3} = \frac{[HA^{2-}][OH^-]}{[A^{3-}]}$$

$$K_{b2} = \frac{[H_2A^-][OH^-]}{[HA^{2-}]} \quad [2.35]$$

$$K_{b1} = \frac{[H_3A][OH^-]}{[H_2A^-]}$$

De este modo, la reacción de dicha especie A^{3-} con el disolvente será la más importante, por lo que los demás sumandos serán despreciables frente a $[HA^{2-}]$, quedando:

$$[HA^{2-}] = [OH^-] \quad [2.36]$$

y cumpliéndose:

$$K_{b3} = \frac{[OH^-]^2}{C_b - [OH^-]} \quad [2.37]$$

C) Especie anfótera

Una especie anfótera o *anfólito* es aquella susceptible de comportarse a la vez como ácido y como base. Supóngase, por ejemplo, la especie intermedia HA^- del ácido diprótico H_2A . El balance de masa, cuando se pone en disolución la sal $NaHA$, es:

$$C_i = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] \quad [2.38]$$

y el de cargas:

$$[Na^+] + [H^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-] \quad [2.39]$$

Como $[Na^+] = C_i$, combinando las ecuaciones se obtiene el balance protónico:

$$[H_2A] + [H^+] = [A^{2-}] + [OH^-] \quad [2.40]$$

Si la disolución del anfólito no posee un carácter demasiado ácido o demasiado alcalino y si no está muy diluida, es posible despreciar tanto $[H^+]$ como $[OH^-]$ en la ecuación anterior, con lo que:

$$[H_2A] \approx [A^{2-}] \quad [2.41]$$

Sustituyendo adecuadamente en los valores de las constantes de acidez K_2 y K_1 , se tiene finalmente:

$$[H^+] = \sqrt{K_1 K_2} \quad \text{o} \quad \text{pH} = \frac{pK_1 + pK_2}{2} \quad [2.42]$$

Por otro lado, el cálculo de las concentraciones en equilibrio de las diferentes especies puede realizarse, una vez conocido el valor del pH de la disolución, empleando las ecuaciones que se deducen de los balances y las constantes de disociación sucesivas, y que para un sistema diprótico son:

$$[H_2A] = \frac{C_i [H^+]^2}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2}$$

$$[HA^-] = \frac{C_i K_1 [H^+]}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2} \quad [2.43]$$

$$[A^{2-}] = \frac{C_i K_1 K_2}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2}$$

Estas ecuaciones pueden representarse en un diagrama log C-pH, lo que permite resolver gráficamente los cálculos, según se describe en el Apéndice 2. La utilización de estos diagramas es bastante adecuada para la resolución de los sistemas polipróticos. Por ejemplo, en el caso de las disoluciones de especies intermedias o anfólitos, la construcción del diagrama logarítmico permite apreciar fácilmente si se puede o no lle-

var a cabo la simplificación del balance protónico vista anteriormente.

2.2.4. Mezclas de ácidos o de bases de sistemas diferentes

- Ácidos o bases fuertes. Se suman las cantidades de protones (o de OH^-) aportadas por los distintos ácidos (o bases). *Nunca se suman pHS o pOHs.*
- Ácidos (o bases) fuertes y débiles. La concentración de protones (o de OH^-) es casi siempre la suministrada por el ácido (o la base) fuerte, el cual ejerce efecto de ion común sobre la disociación del ácido (o la base) débil.
- Ácidos (o bases) débiles. Si se tiene una mezcla de varios ácidos (o bases) débiles, el menos débil de ellos ejerce efecto de ion común sobre los demás, y la concentración de protones (o de OH^-) viene determinada por dicho ácido (o base) menos débil.

2.3. Disoluciones reguladoras

Son disoluciones de electrolitos que pueden resistir en una determinada proporción un cambio en la composición del sistema, de modo que cuando se les añade una pequeña cantidad de ácido o de base, o cuando se diluyen, cambian sólo ligeramente su pH. En el Apéndice 3 se presentan los componentes de las principales disoluciones reguladoras. Las más usuales están formadas por un ácido débil y una sal del mismo ácido débil, o bien por una base débil y una sal de esa misma base. Ejemplos: CH_3COOH y CH_3COONa , NH_3 y NH_4Cl , Na_2HPO_4 y NaH_2PO_4 .

Supóngase que se tiene una mezcla del ácido débil HA y de su base conjugada A^- (en forma de sal sódica), en concentraciones C_a y C_b , respectivamente. Los balances de masa y de cargas son:

$$C_a + C_b = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \quad [2.44]$$

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \quad [2.45]$$

Como $[\text{Na}^+] = C_b$, la ecuación anterior puede escribirse como:

$$[\text{A}^-] = C_b + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] \quad [2.46]$$

y sustituyendo en la ecuación [2.44], resulta asimismo:

$$[\text{HA}] = C_a - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] \quad [2.47]$$

Sustituyendo $[\text{A}^-]$ y $[\text{HA}]$ en la constante K_a y despejando $[\text{H}^+]$, queda finalmente:

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{C_a - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{C_b + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]} \quad [2.48]$$

Esta ecuación general puede simplificarse la mayoría de las veces, ya que C_a y C_b suelen ser mucho mayores que $[\text{H}^+]$ y $[\text{OH}^-]$. Esto es debido a que normalmente las concentraciones de ácido y base conjugada son superiores a 10^{-2} M y no existe una gran diferencia entre la fuerza relativa del ácido y de la base. En estas condiciones:

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{C_a}{C_b} \quad \text{o} \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{C_b}{C_a} \quad [2.49]$$

2.3.1. Capacidad reguladora

La capacidad reguladora o índice de regulación (o de tamponamiento o de amortiguación), β , es:

$$\beta = \frac{dC_b}{dpH} = -\frac{dC_a}{dpH} \quad [2.50]$$

donde C_a y C_b son las concentraciones en moles por litro de base o de ácido fuertes que se requieren para producir un cambio de una unidad de pH.

En el caso de una disolución reguladora formada por el ácido HA y la base NaA, donde $C_i = C_a + C_b$, si se añade una base fuerte, la capacidad reguladora viene dada por la ecuación (Burriel, 2000):

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{dC_b}{dpH} = \\ &= 2.303 \left(\frac{C_i K_a [H^+]}{(K_a + [H^+])^2} + [H^+] + \frac{K_w}{[H^+]} \right) = \\ &= \beta_{HA/A^-} + \beta_{H^+} + \beta_{OH^-} \end{aligned} \quad [2.51]$$

El primer sumando corresponde a la capacidad reguladora del sistema HA/A⁻, y puede escribirse también:

$$\beta_{HA/A^-} = 2.303 \frac{[HA][A^-]}{[HA] + [A^-]} \quad [2.52]$$

El segundo sumando representa la capacidad reguladora de los protones del agua (que en condiciones normales son despreciables) y de los ácidos fuertes, y el tercero la de los OH⁻ del agua y de las bases fuertes. Las disoluciones de ácidos y bases fuertes se utilizan para ajustar el pH sólo en las regiones extremas de la escala de pH.

La capacidad de regulación del sistema HA/A⁻ es máxima, $\beta_{m\acute{a}x}$, cuando $[H^+] = K_a$, es decir, cuando la disolución reguladora contiene el ácido HA y la base A⁻ en concentraciones iguales. En estas condiciones:

$$\beta_{m\acute{a}x} = 2.303 \frac{C_i}{4} = 0.576 C_i \quad [2.53]$$

2.4. Consideraciones generales sobre las volumetrías

En el análisis volumétrico, la cantidad de sustancia que se busca se determina midiendo el volumen de una disolución de concentración

conocida, que se añade para que reaccione con el constituyente buscado mediante lo que se denomina una valoración. La disolución de concentración conocida es una *disolución patrón*.

Para que un proceso sea susceptible de ser aplicado en un método volumétrico, deben cumplirse los siguientes requisitos:

1. La reacción debe ser *estequiométrica*; los cálculos a efectuar exigen una reacción *definida*.
2. La reacción debe ser *rápida*.
3. La reacción debe ser *completa* en el momento que se han añadido cantidades estequiométricas de las sustancias reaccionantes.
4. Debe disponerse de una *disolución patrón* como reactivo valorante.
5. Debe existir un *indicador* (visual o instrumental) que señale el punto final de la valoración.

Se define el *punto de equivalencia* de una valoración como el punto en el cual la cantidad de valorante agregado es estequiométricamente equivalente a la cantidad de sustancia objeto de la valoración.

Disoluciones patrón. Cualquier disolución cuya concentración sea exactamente conocida es una disolución patrón. Pueden prepararse de dos maneras diferentes:

1. *Método directo.* Se disuelve una cantidad pesada exactamente de soluto, de composición definida y conocida, y se lleva la disolución a un volumen conocido en un matraz. Para que pueda aplicarse este método, el soluto debe ser una sustancia patrón primario (o patrón tipo primario, SPTP).
2. *Método indirecto.* Gran parte de los compuestos que se utilizan como reactivos valorantes no son SPTP, por lo que sus disoluciones no pueden prepararse por el método directo. Estas disoluciones se preparan con pesadas aproximadas y después

se normalizan determinando el volumen exacto de disolución necesario para valorar una cantidad exactamente conocida de un patrón primario.

Patrones primarios. Para que una sustancia sea considerada como patrón primario debe cumplir los siguientes requisitos:

1. Debe tener una pureza absoluta (100%) o conocida (por ejemplo, 98.50%) en componente activo.
2. Cuando la sustancia no es absolutamente pura, todas sus impurezas deben ser inertes respecto a las sustancias que se ponen en juego en la reacción.
3. Las sustancias patrón primario deben ser estables a las temperaturas necesarias para ser desecadas en la estufa.
4. Debe permanecer inalterable al aire durante la pesada, es decir, no debe ser higroscópica, ni reaccionar con el O_2 ni el CO_2 a la temperatura ambiente.
5. Debe reaccionar con la especie que se valora cumpliendo con todos los requisitos expuestos para los métodos volumétricos.
6. Es deseable que el patrón primario tenga un peso molecular elevado, con objeto de que los errores cometidos en su pesada sean lo más pequeños posible.

2.5. Volumetrías ácido-base

Las volumetrías ácido-base se basan en reacciones de neutralización de un ácido con una base o viceversa. En los casos de aplicabilidad analítica, estas reacciones de neutralización están fuertemente desplazadas hacia la formación de los productos, es decir puede afirmarse que la reacción es cuantitativa. El progreso de la reacción de valoración puede seguirse determinando el pH de la disolución a medida que se va añadiendo el reactivo valorante desde una bureta.

En el Apéndice 4 se especifican varias sustancias que son patrones primarios ácidos. De

ellos, los dos primeros se utilizan rutinariamente en medio acuoso para la normalización de valorantes básicos. Los dos ácidos inorgánicos (HCl y H_2SO_4) se preparan como patrones de acuerdo con procedimientos de destilación especiales, mientras que el ácido benzoico no es muy soluble en agua. Por otro lado, en dicho Apéndice se enumeran también las sustancias más empleadas como patrones primarios básicos. Las cuatro primeras son las usadas más a menudo.

2.5.1. Curvas de valoración

Son representaciones del pH frente al volumen de reactivo valorante añadido. Del punto (o puntos) singular de una curva de valoración se puede deducir el volumen de valorante que se necesita para neutralizar la muestra, y de éste, puesto que la concentración del valorante es conocida, puede calcularse la cantidad de la muestra ácida (o básica) presente.

A) Valoración ácido fuerte-base fuerte

Supóngase que se valora un ácido fuerte agregando base fuerte desde la bureta. Antes de llegar al punto de equivalencia ($x < 1$, siendo x la fracción molar de ácido valorado), la concentración de protones se calcula dividiendo el número de milimoles de ácido fuerte que quedan sin valorar por el volumen de la disolución en mililitros. Por ejemplo, si se valoran 50.0 ml de ácido 0.1000 M con una disolución 0.1000 M de $NaOH$, después de la adición de 10.0 ml de $NaOH$ (1.000 milimoles de base), quedan sin valorar 4.000 milimoles de ácido en 60.0 ml de disolución, de modo que:

$$[H^+] = \frac{4.000 \text{ mmol}}{60.0 \text{ ml}} = 6.67 \times 10^{-2} \text{ M}; \text{pH} = 1.18$$

En el punto de equivalencia ($x = 1$), la disolución contiene únicamente la sal del ácido fuerte y la base fuerte, luego el agua es ahora la úni-

ca fuente de H⁺. Su concentración es 1.00×10^{-7} M y el pH = 7.00.

Sobrepasado el punto de equivalencia ($x > 1$), la disolución contiene la sal antes mencionada y un exceso de la base fuerte. La concentración de OH⁻ se calcula dividiendo el número de milimoles de base en exceso por el volumen de la disolución en mililitros. En la figura 2.1 se muestra la curva de valoración completa construida según estos cálculos. Es importante destacar que desde el punto anterior en 0.1 ml al punto estequiométrico (49.9 ml de NaOH) hasta el punto posterior en 0.1 ml a dicho punto (50.1 ml de NaOH), el pH varía de 4 a 10. Este cambio brusco de pH hace posible la determinación del punto final de la valoración mediante un indicador apropiado.

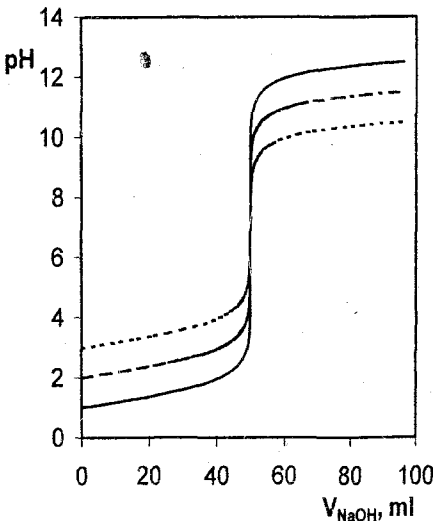


FIGURA 2.1. Curva de valoración calculada para la neutralización de 50.0 ml de ácido fuerte (—) 0.1000 M, (---) 0.0100 M y (- - -) 0.0010 M, con una disolución (—) 0.1000 M, (---) 0.0100 M y (- - -) 0.0010 M de base fuerte.

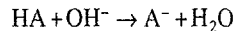
En la figura 2.1 se muestran asimismo las curvas de valoración calculadas cuando las concentraciones tanto del ácido fuerte como de la

base fuerte son 0.0100 M y 0.0010 M, respectivamente. En el primer caso, el pH pasa de 5 a 9 desde 49.9 a 50.1 ml de base, mientras que en el segundo caso el mismo incremento de volumen da lugar a una modificación de pH desde 6 a 8. Por lo tanto, a medida que la concentración disminuye, la magnitud del salto de pH disminuye también y, por consiguiente, la posibilidad de detectar el punto final se hace más difícil. En la práctica, los límites de concentración más bajos permitidos empleando indicadores visuales (véase apartado 2.5.3) están alrededor de 0.001 M.

La valoración de una base fuerte con un ácido fuerte es totalmente análoga a la de un ácido fuerte con una base fuerte, excepto en el sentido de la valoración. Al comienzo la disolución tiene un alto valor de pH que decrece gradualmente al principio, después rápidamente en las proximidades del punto estequiométrico y de nuevo gradualmente después de dicho punto.

B) Valoración ácido débil-base fuerte o base débil-ácido fuerte

Esta valoración puede representarse en general por:



Donde HA es un ácido débil monoprótico y A⁻ su base conjugada. Cuando $x = 0$, antes de comenzar a valorar, se tiene una disolución de HA, cuyo pH se calcula según lo expuesto en la ecuación [2.20]. La adición de NaOH ($x < 1$) neutraliza parte del ácido HA; por consiguiente, en los puntos de la curva de valoración antes del punto estequiométrico, la disolución contiene HA y A⁻ en diversas relaciones y el pH puede calcularse por la ecuación correspondiente a una disolución amortiguadora de este tipo (ecuación [2.49]). En las cercanías del comienzo de la valoración, en que $[A^-] \ll [HA]$, y del punto estequiométrico, donde $[A^-] \gg [HA]$, debe utilizarse la ecuación sin simplificar (ecuación [2.48]).

En el punto estequiométrico ($x = 1$), la disolución contiene sólo la sal sódica de A^- , la base conjugada del ácido débil, por lo que el pH será ligeramente alcalino, calculándose mediante la ecuación [2.26], o directamente con:

$$pH = \frac{1}{2}(pK_w + pK_a + \log[A^-]) \quad [2.54]$$

Pasado el punto de equivalencia ($x > 1$), la disolución contiene A^- y OH^- en exceso. Se trata de una mezcla de una base fuerte y una base débil, por lo que se puede calcular el pH a partir del exceso de álcali y del volumen total de la disolución, de forma análoga a las valoraciones ácido fuerte-base fuerte, despreciando la influencia de A^- .

En la figura 2.2 se muestra la curva de valoración de 50.0 ml de un ácido débil 0.1000 M, con un $pK_a = 4.8$, con NaOH 0.1000 M. Las diferencias con respecto a la valoración de un ácido fuerte son: a) antes de llegar al punto de equivalencia, la curva de valoración de un ácido débil está desplazada hacia valores de pH más altos; b) el pH en el punto de equivalencia es más básico que 7.00.

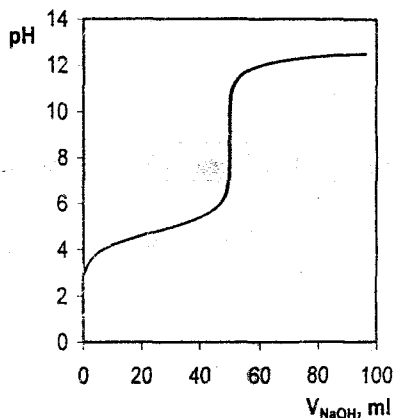


FIGURA 2.2. Curva de valoración del ácido débil HA ($pK_a = 4.8$) 0.1000 M con NaOH 0.1000 M.

Si se valora HA de menor concentración, por ejemplo 0.0100 M con NaOH 0.0100 M, se

observarán, con respecto a las disoluciones más concentradas, los siguientes hechos: 1. el pH antes de comenzar la valoración será ligeramente superior; 2. en los puntos intermedios el pH será aproximadamente el mismo, pues la $[H^+]$ viene determinada por la relación $[HA] / [A^+]$; 3. el pH del punto estequiométrico será ligeramente inferior debido a una concentración de especie básica A^- más pequeña; 4. el pH después del punto estequiométrico será bastante inferior, debido a la concentración menor del exceso de álcali añadido.

Como consecuencia de los puntos 3 y 4, la variación del pH en función del volumen de reactivo añadido en las proximidades del punto de equivalencia será más lenta. El límite práctico de posibilidad de valoración de un ácido como HA empleando indicadores visuales es de alrededor de 0.010 M.

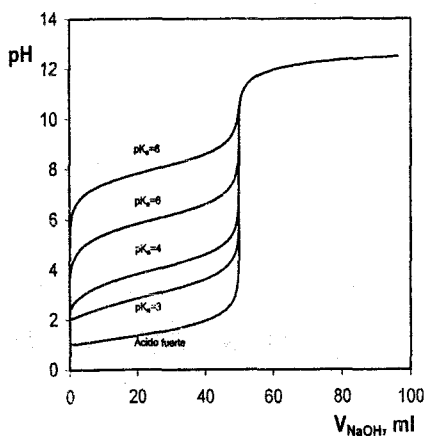


FIGURA 2.3. Curvas de valoración de ácidos de diferente fuerza con base fuerte.

Otro aspecto importante a tener en cuenta en la forma de la curva de valoración de un ácido débil es el efecto de la fuerza del ácido. La figura 2.3 muestra cómo dicha curva se ve afectada al variar la constante de acidez del ácido que se valora. A medida que el ácido es más débil (K_a más pequeña), se observa lo siguiente:

te: 1. el pH inicial es más elevado y la variación del pH en los primeros momentos de la valoración es más rápida; cuando K_a es del orden de 10^{-10} o inferior, la variación más rápida del pH aparece al comienzo de la valoración; 2. la variación del pH cerca del punto estequiométrico es más lenta; 3. el punto estequiométrico tiene un pH más elevado y la variación del pH con el exceso de álcali es menos acusada. Estos factores dan lugar a un salto de pH poco pronunciado en las proximidades del punto de equivalencia.

En el caso de las valoraciones de bases débiles con ácidos fuertes, todos los aspectos, excepto el sentido de la valoración, son análogos a los comentados anteriormente, incluyendo los efectos de la concentración y de la magnitud de K_b .

2.5.2. Detección del punto final

En la práctica, para conocer cuándo ha reaccionado cuantitativamente la sustancia a valorar, es necesario emplear un medio indicador que señale el llamado punto final de la valoración. Mientras que el punto de equivalencia es un punto teórico, el punto final es un fenómeno experimental que informa de que la valoración se ha completado. Normalmente ambos no coinciden exactamente, si bien la diferencia debe ser lo más pequeña posible para reducir al mínimo el error de valoración.

En las valoraciones ácido-base se suele determinar el punto final de dos maneras diferentes: 1. siguiendo el curso de la valoración con un electrodo de vidrio y registrando la curva de valoración completa con ayuda de un pHmetro; entonces, por examen visual o por métodos gráficos se puede localizar el punto de inflexión o punto de máxima pendiente de la curva de valoración y aceptar ese punto como punto final; 2. utilizando los indicadores visuales ácido-base, que viran o cambian de color en las proximidades del punto de equivalencia. Este cambio señala el punto final de la valoración.

2.5.3. Indicadores visuales ácido-base

Los indicadores ácido-base son moléculas orgánicas con propiedades de ácidos o bases débiles, donde la forma ácida (HIn) y la forma básica (In⁻) poseen colores diferentes. La constante de acidez correspondiente se suele llamar constante del indicador (K_{In}). Si se supone que la intensidad de color es directamente proporcional a la concentración de la forma que posee dicho color, y que para el ojo humano una disolución que contiene dos especies coloreadas, A y B, aparecerá de color A si la intensidad del color A es 10 veces mayor que la del color B (o viceversa), puede deducirse fácilmente que:

- La disolución tendrá el color del ácido HIn si: $pH \leq pK_{In} - 1$.
- La disolución tendrá el color de la base In⁻ si: $pH \geq pK_{In} + 1$.

Por consiguiente, el indicador cambia de color en, aproximadamente, un margen de dos unidades de pH, $pH = pK_{In} \pm 1$. En el Apéndice 5 se muestran los indicadores ácido-base más empleados. La mayoría de los indicadores son bicolors porque sus formas ácida y básica son ambas coloreadas. Sin embargo, algunos indicadores poseen formas ácidas incoloras, denominándose indicadores de un color.

El cambio del indicador de una forma a otra implica el gasto o la liberación de algunos protones. La cantidad de protones así consumidos o liberados debe ser despreciable en comparación con la cantidad de ácido o base que interviene en la reacción principal de valoración; de otro modo se cometería un error importante. Es evidente que este error de indicador aumenta a medida que aumenta la concentración del indicador, por lo que debe utilizarse una cantidad pequeña de éste. Este pequeño error puede corregirse por medio de una valoración en blanco, que consiste en valorar una disolución de la misma composición que la muestra, que contendrá el indicador pero no el ácido o la base a determinar. El pequeño volumen de valorante

gastado en la valoración en blanco se resta del volumen total gastado en la valoración real.

2.5.4. Selección del indicador y factibilidad de las valoraciones

Los principios generales en cuanto a la selección de indicadores de punto final son: 1. el cambio de color que se produce debe ser lo más espectacular posible; 2. para que el cambio de color sea nítido, la curva de valoración ha de exhibir una parte ascendente aguda en las proximidades del punto de equivalencia; 3. esta parte ascendente brusca tiene que abarcar un intervalo de valores de pH tan grande por lo menos como el intervalo de transición de pH del indicador; 4. el indicador utilizado debe tener un intervalo de viraje que comprenda el pH del punto estequiométrico de la valoración.

Para una valoración dada, una vez conocido el pH en el punto de equivalencia, se escogerá preferentemente el indicador cuyo pK_{in} sea lo más parecido posible a dicho pH. A falta de éste, se elegirá aquel que incluya ese valor en su intervalo de viraje. Por último, podrá escogerse el indicador cuyo extremo ácido o básico, según sea el sentido de la valoración, quede lo más cerca posible del pH en el punto de equivalencia. Ejemplos concretos de elección del indicador, dentro de un margen de error pre-determinado, se verán en los ejercicios correspondientes.

En cuanto a la factibilidad de las valoraciones empleando indicadores ácido-base visuales, la necesidad de que la curva de valoración presente una parte ascendente aguda en las cercanías del punto de equivalencia explica las limitaciones prácticas en cuanto a la concentración mínima posible de la especie a valorar que se han comentado anteriormente. Por otra parte, y por lo que concierne a la fuerza de la especie a valorar, el hecho de que la mayoría de los indicadores ácido-base cambien de color en un intervalo de dos unidades de pH limita, en general, el ácido (o la base) más débil que puede valorarse

satisfactoriamente a un ácido cuya K_a (o a una base cuya K_b) sea alrededor de 10^{-6} o 10^{-7} .

Combinando el efecto de la concentración de la disolución con el de la fuerza, puede establecerse que si el producto $K_a C_a$, para un ácido débil, o $K_b C_b$, para una base débil, es menor de 10^{-8} , la valoración no es posible utilizando indicadores ácido-base.

2.5.5. Error de valoración

El error que se comete en la determinación de una sustancia mediante una valoración se calcula en forma de porcentaje de error relativo, por exceso o por defecto respecto del punto de equivalencia teórico. En una valoración ácido-base dicho error se determina conociendo el pH al que se produce el viraje del indicador (punto final) y el pH en el punto de equivalencia o la concentración exacta de sustancia valorada. Para ello se utiliza la expresión:

$$\%E_r = \frac{|n_t - n_e|}{n_t} \times 100 \quad [2.55]$$

donde n_t representa la cantidad teórica o exacta de sustancia a valorar, y n_e la cantidad valorada experimentalmente, ambas en milimoles.

2.5.6. Valoración simultánea o sucesiva de mezclas de ácidos o bases

Si se desea saber si es posible determinar los componentes de una mezcla de ácidos o de bases, el aspecto fundamental a considerar es la diferencia en la fuerza como ácidos o como bases de estos componentes. Si se consideran mezclas de dos componentes, pueden considerarse varios casos:

- a) Mezcla de dos ácidos (o bases) fuertes. No es posible distinguir los componentes en medio acuoso. La valoración con base (o con ácido) fuerte será simultánea.

- b) Mezcla de dos ácidos (o bases) débiles con constantes de disociación iguales o muy parecidas. No es posible analizar la mezcla en cuanto al contenido de cada ácido (o base).
- c) Mezcla de un ácido (o base) fuerte y un ácido (o base) débil o dos ácidos (o bases) débiles de distinta fuerza. Se valora primero el ácido (o la base) más fuerte. El grado en que la reacción del ácido más fuerte se completa antes de que el segundo ácido empiece a reaccionar viene determinado por las fuerzas relativas de los dos ácidos (o bases). Si esta diferencia es suficientemente grande (al menos de cuatro unidades de pK) la curva de valoración exhibirá dos saltos de pH distintos, uno para cada una de las dos valoraciones sucesivas. En la figura 2.4 se ilustran las curvas de valoración de mezclas de un ácido fuerte como HCl con una serie de ácidos cada vez más débiles. Como puede observarse, cuanto más débil sea el ácido, mejor está definido el salto de pH correspondiente al ácido fuerte.

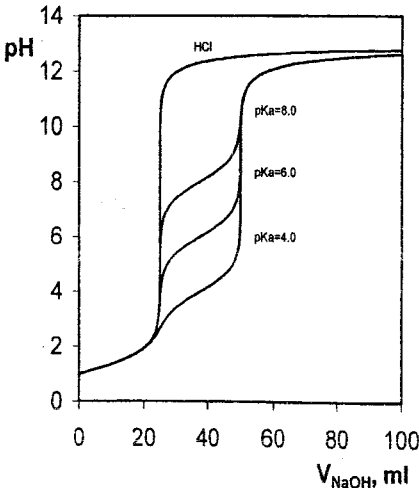


FIGURA 2.4. Curvas de valoración de mezclas de un ácido fuerte y un ácido débil: 1) $K_a = 10^{-4}$; 2) $K_a = 10^{-6}$; 3) $K_a = 10^{-8}$.

2.5.7. Valoración de un ácido poliprótico con una base fuerte

Supóngase la valoración del ácido diprótico H_2A con NaOH, donde K_1 y K_2 son las constantes de disociación sucesivas de H_2A y de HA^- . El ácido podrá valorarse por etapas, apareciendo dos saltos de pH bien separados, si: 1. K_1 y K_2 son lo suficientemente grandes para que el producto de cada una de ellas por C_a sea mayor de 10^{-8} , y 2. la relación K_1 / K_2 es al menos igual a 10^4 . Si $K_1 / K_2 < 10^4$, las inflexiones de la curva de valoración quedan juntas y sólo se observa un salto de pH, que corresponde a la neutralización de los dos protones.

Cuando la valoración por etapas es posible, antes de comenzar a valorar, el pH se calcula a partir de la relación:

$$[H^+] = \sqrt{K_1 C_a} \quad [2.56]$$

A lo largo de la valoración en la primera etapa $H_2A + OH^- \rightarrow HA^- + H_2O$ y:

$$[H^+] = K_1 \frac{[H_2A]}{[HA^-]} \quad [2.57]$$

En el punto estequiométrico de la primera reacción, la disolución contiene la sal sódica de HA^- . Este anión es un anfótero y el pH se calcula según la expresión:

$$pH = \frac{1}{2} (pK_1 + pK_2) \quad [2.58]$$

Para detectar el punto final de esta primera neutralización debe elegirse un indicador que vire en las cercanías de ese valor de pH.

En la segunda etapa de valoración, $HA^- + OH^- \rightarrow A^{2-} + H_2O$, el cálculo del pH antes del segundo punto estequiométrico se realiza de la forma usual a partir de K_2 , es decir:

$$[H^+] = K_2 \frac{[HA^-]}{[A^{2-}]} \quad [2.59]$$

En el segundo punto estequiométrico la disolución contiene solamente la sal alcalina de A^{2-} y su pH se calcula a partir de:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{b2}C_b} \quad [2.60]$$

o bien directamente con la expresión:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_w + pK_2 + \log[A^{2-}]) \quad [2.61]$$

y el indicador se selecciona de acuerdo con este valor.

En la valoración de un ácido triprótico, H_3A , los datos de la primera etapa de la valoración se calculan como antes a partir de K_1 , y el pH del primer punto estequiométrico viene dado por la ecuación [2.58]. A lo largo de la segunda etapa de la valoración, el pH se calcula a partir de K_2 , de la forma habitual. El pH en el segundo punto estequiométrico viene dado por:

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_2 + pK_3) \quad [2.62]$$

La tercera disociación de un ácido triprótico es casi siempre tan débil (K_3 es muy pequeña) que el tercer protón no puede valorarse directamente.

2.5.8. Valoración de aniones de ácidos polipróticos con un ácido fuerte

De la misma forma que los ácidos polipróticos pueden ser valorados por etapas con bases, si las diferentes constantes de disociación tienen valores apropiados, también los aniones tri- y divalentes de ácidos polipróticos muy débiles pueden valorarse por etapas con ácidos fuertes. En este caso, los criterios que habrá que considerar para verificar la posibilidad de llevar a cabo la valoración por etapas se basarán en el producto de la correspondiente K_b por C_b y la relación entre las constantes de basicidad sucesivas,

de forma análoga a lo visto en el apartado anterior. El pH a lo largo de la valoración se calcula utilizando las expresiones equivalentes a las vistas anteriormente.

2.6. Ejemplos resueltos

Sistemas monoproticos

Ejemplo 2.1. Calcular el pH de las disoluciones de las siguientes especies en concentraciones 0.01 M y 10^{-4} M, cada una de ellas: a) ácido cloroso, b) fenol y c) ácido bórico.

Solución:

Se propone una serie de disoluciones de ácidos débiles. El pH será tanto más ácido cuanto más concentrada y más disociada se encuentre la especie disuelta.

a) Ácido cloroso $\text{HClO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}_2^-$

$$K_a = 10^{-2} = \frac{[\text{H}^+][\text{ClO}_2^-]}{[\text{HClO}_2]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_i - [\text{H}^+]}$$

Como el ácido está muy disociado, es necesario resolver la ecuación de segundo grado.

Para:

$$C_i = 0.01 \text{ M: } [\text{H}^+] = 6.2 \times 10^{-3} \text{ M} \\ \text{pH} = 2.2$$

y para:

$$C_i = 10^{-4} \text{ M: } [\text{H}^+] = 9.9 \times 10^{-5} \text{ M} \\ \text{pH} = 4.0$$

b) Fenol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- + \text{H}^+$

$$K_a = 10^{-10.0} = \frac{[\text{H}^+][\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_i - [\text{H}^+]}$$

La constante de disociación tiene un valor muy bajo, por lo que la concentración de protones será muy pequeña. Así, el pH será muy próximo a 7. Para:

$$C_i = 0.01 \text{ M: } [\text{H}^+] = \sqrt{0.01 \times 10^{-10.0}} = 1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 6.0$$

Para $C_i = 10^{-4} \text{ M}$ será necesario utilizar la ecuación general, ya que la disolución contiene un ácido muy débil en baja concentración.

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-4} \times 10^{-10.0}}{10^{-10.0} + [\text{H}^+]} + \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]}$$

Teniendo en cuenta que en la disolución: $[\text{H}^+] \geq 10^{-7} \text{ M}$, puede simplificarse el denominador del primer término de la ecuación, quedando:

$$[\text{H}^+] \approx \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} + \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} = \frac{2 \times 10^{-14}}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{2 \times 10^{-14}} = 1.4 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 6.8$$

c) Ácido bórico $\text{HBO}_2 \rightleftharpoons \text{BO}_2^- + \text{H}^+$

$$K_a = 10^{-9.2} = \frac{[\text{H}^+][\text{BO}_2^-]}{[\text{HBO}_2]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_i - [\text{H}^+]}$$

Al igual que en el caso anterior, se trata de un ácido muy poco disociado. Para:

$$C_i = 0.01 \text{ M: } [\text{H}^+] = \sqrt{0.01 \times 10^{-9.2}} = 2.5 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 5.6$$

Para $C_i = 10^{-4} \text{ M}$, utilizando la ecuación general, se obtiene:

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-4} \times 10^{-9.2}}{10^{-9.2} + [\text{H}^+]} + \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]}$$

Realizando la misma simplificación que en el caso anterior, es decir, haciendo $K_a + [\text{H}^+] \approx [\text{H}^+]$ queda:

$$[\text{H}^+] \approx \frac{10^{-13.2}}{[\text{H}^+]} + \frac{10^{-14}}{[\text{H}^+]} = \frac{7.3 \times 10^{-14}}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+] = 2.7 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 6.6$$

En este caso, el resultado obtenido a partir de la ecuación simplificada es también:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{10^{-4} \times 10^{-9.2}} = 2.5 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 6.6$$

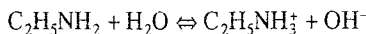
por lo que, debido a la mayor disociación del ácido, se puede utilizar indistintamente cualquiera de las ecuaciones para este cálculo.

Ejemplo 2.2. Calcular el pH de las disoluciones de las siguientes especies en concentraciones 0.01 M y 10^{-4} M , cada una de ellas: a) etilamina, b) piridina y c) hidroxilamina.

Solución:

Se propone una serie de disoluciones de bases débiles. Ahora el pH será tanto más básico cuanto mayor sea la concentración y la constante de hidrólisis básica de la especie considerada.

a) Etilamina



Es una base débil, con:

$$K_b = \frac{10^{-14}}{10^{-10.6}} = 10^{-3.4} =$$

$$= \frac{[\text{OH}^-][\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_i - [\text{OH}^-]}$$

Para $C_i = 0.01$ M, simplificando el denominador se obtiene, en una primera aproximación:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{0.01 \times 10^{-3.4}} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

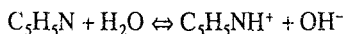
La concentración calculada no es despreciable frente a 0.01 M, ya que hay menos de un orden de magnitud de diferencia entre ambas; por tanto, la simplificación no es válida. Resolviendo la ecuación de segundo grado se obtiene un resultado más exacto:

$$[\text{OH}^-] = 1.8 \times 10^{-3} \text{ M}; \quad \text{pH} = 11.3$$

Para $C_i = 10^{-4}$ M, aunque la disolución esté más diluida, el pH será aún bastante alcalino debido al valor de la constante. Resolviendo como en el caso anterior, con la ecuación de segundo grado, se obtiene:

$$[\text{OH}^-] = 8.3 \times 10^{-5} \text{ M}; \quad \text{pH} = 9.9$$

b) Piridina



Es una base muy débil, con:

$$K_b = \frac{10^{-14}}{10^{-5.2}} = 10^{-8.8} = \frac{[\text{OH}^-][\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+]}{[\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_i - [\text{OH}^-]}$$

Para $C_i = 0.01$ M, simplificando el denominador se obtiene:

$$[\text{OH}^-] \approx \sqrt{0.01 \times 10^{-8.8}} = 4.0 \times 10^{-6} \text{ M}; \quad \text{pH} = 8.6$$

Para $C_i = 10^{-4}$ M:

$$[\text{OH}^-] \approx \sqrt{10^{-4} \times 10^{-8.8}} = 4.0 \times 10^{-7} \text{ M}; \quad \text{pH} = 7.5$$

Para comprobar si es válido el resultado, se aplica la ecuación general:

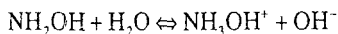
$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-4} \times 10^{-8.8}}{10^{-8.8} + [\text{OH}^-]} + \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]}$$

Como $[\text{OH}^-] \geq 10^{-7}$ M, se simplifica el primer denominador, quedando:

$$[\text{OH}^-] \approx \frac{10^{-12.8}}{[\text{OH}^-]} + \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]}; \quad [\text{OH}^-] = 4.1 \times 10^{-7} \text{ M}$$

que es, aproximadamente, el mismo resultado.

c) Hidroxilamina



Se trata de una base bastante débil, con una constante:

$$K_b = \frac{10^{-14}}{10^{-6.0}} = 10^{-8.0} = \frac{[\text{OH}^-][\text{NH}_3\text{OH}^+]}{[\text{NH}_2\text{OH}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_i - [\text{OH}^-]}$$

Para $C_i = 0.01$ M, simplificando el denominador se obtiene:

$$[\text{OH}^-] \approx \sqrt{0.01 \times 10^{-8.0}} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ M}; \quad \text{pH} = 9.0$$

Para $C_i = 10^{-4}$ M:

$$[\text{OH}^-] \approx \sqrt{10^{-4} \times 10^{-8.0}} = 1.0 \times 10^{-6} \text{ M}; \quad \text{pH} = 8.0$$

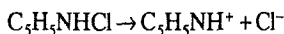
Ejemplo 2.3. Calcular el pH de las siguientes disoluciones en concentración 0.01 M y 10^{-4} M cada una de ellas: a) cloruro de piridinio, b) cloruro de hidracinio, c) borato sódico y d) acetato sódico.

Solución:

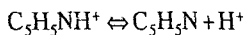
Se trata de disoluciones de sales en las que: a) y b) el catión se comporta como un ácido

débil, y c) y d) el anión se comporta como una base débil.

a) Cloruro de piridinio



El catión piridinio se comporta como un ácido débil según:



$$K_a = 10^{-5.2} = \frac{[\text{H}^+][\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]}{[\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_i - [\text{H}^+]}$$

Para $C_i = 0.01 \text{ M}$ es posible hacer $C_i - [\text{H}^+] \approx C_i$, ya que se trata de un ácido poco disociado en concentración moderada. Así:

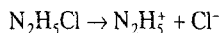
$$[\text{H}^+] = \sqrt{0.01 \times 10^{-5.2}} = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}; \text{pH} = 3.6$$

Para $C_i = 10^{-4} \text{ M}$ no es posible esta simplificación, ya que la disolución está cien veces más diluida. Sustituyendo dicha concentración y resolviendo la ecuación de segundo grado:

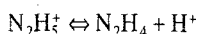
$$[\text{H}^+] = 2.2 \times 10^{-5} \text{ M}; \text{pH} = 4.7$$

En el Apéndice 2 aparece representado el diagrama $\log C = f(\text{pH})$ para este ejemplo, así como la resolución gráfica del mismo.

b) Cloruro de hidracinio



El catión hidracinio se comporta como un ácido bastante débil según:



$$K_a = 10^{-8.0} = \frac{[\text{H}^+][\text{N}_2\text{H}_4]}{[\text{N}_2\text{H}_5^+]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_i - [\text{H}^+]}$$

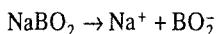
Para $C_i = 0.01 \text{ M}$:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{0.01 \times 10^{-8.0}} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ M}; \text{pH} = 5.0$$

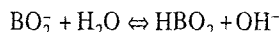
Para $C_i = 10^{-4} \text{ M}$:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{10^{-4} \times 10^{-8.0}} = 1.0 \times 10^{-6} \text{ M}; \text{pH} = 6.0$$

c) Borato sódico



El anión borato se comporta como una base débil, según:



La constante de hidrólisis básica es:

$$K_b = \frac{10^{-14}}{10^{-9.2}} = 10^{-4.8} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HBO}_2]}{[\text{BO}_2^-]}$$

Para $C_i = 0.01 \text{ M}$, teniendo en cuenta que se trata de una base débil en concentración moderada:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{0.01 \times 10^{-4.8}} = 4.0 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 3.4; \text{pH} = 10.6$$

Para $C_i = 10^{-4} \text{ M}$ no puede utilizarse la ecuación anterior, ya que la disolución está muy diluida. Resolviendo la ecuación de segundo grado:

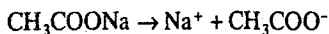
$$10^{-4.8} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{10^{-4} - [\text{OH}^-]}$$

se obtiene:

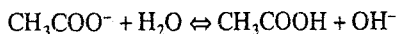
$$[\text{OH}^-] = 3.3 \times 10^{-5}; \text{pOH} = 4.5; \text{pH} = 9.5$$

La resolución gráfica de este ejemplo, haciendo uso del diagrama logarítmico correspondiente, aparece en el Apéndice 2.

d) Acetato sódico



El equilibrio de hidrólisis básica es:



con una constante:

$$K_b = \frac{10^{-14}}{10^{-4.8}} = 10^{-9.2} = \frac{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

Se trata de una base muy débil.

Para $C_i = 0.01 \text{ M}$:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{0.01 \times 10^{-9.2}} = 2.5 \times 10^{-6} \text{ M}; \text{pH} = 8.4$$

Para $C_i = 10^{-4} \text{ M}$:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-4} \times 10^{-9.2}} = 2.5 \times 10^{-7} \text{ M}; \text{pH} = 7.4$$

Como el pH obtenido es muy próximo a 7 se comprueba la validez de este resultado aplicando la ecuación general:

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-4} \times 10^{-9.2}}{10^{-9.2} + [\text{OH}^-]} + \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]}$$

Como $[\text{OH}^-] \geq 10^{-7} \text{ M}$, puede simplificarse el primer denominador:

$$[\text{OH}^-] = \frac{10^{-13.2}}{[\text{OH}^-]} + \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]}; [\text{OH}^-] = 2.7 \times 10^{-7} \text{ M}$$

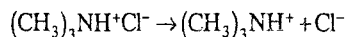
que es el resultado anterior.

Ejemplo 2.4. Establecer los balances de masa, de cargas y protónico, calculando el pH y las concentraciones en el equilibrio en las siguientes disoluciones: a) cloruro de trimetilamonio 0.05 M;

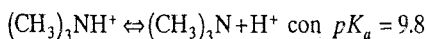
b) trimetilamina 0.05 M; c) ácido nitroso 0.01 M y d) nitrito sódico 0.01 M.

Solución:

a) Cloruro de trimetilamonio:



Es un ácido débil:



Balance de masa:

$$C_i = 0.05 \text{ M} = [(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+] + [(\text{CH}_3)_3\text{N}]$$

Balance de cargas:

$$[\text{H}^+] + [(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-]$$

Balance protónico:

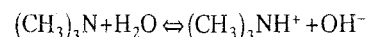
$$[\text{H}^+] = [(\text{CH}_3)_3\text{N}] + [\text{OH}^-]$$

Como es un ácido débil, muy poco disociado, el balance de masa puede simplificarse, quedando: $C_i = 0.05 \text{ M} \approx [(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+]$. Además, al encontrarse en concentración moderada, el balance protónico puede escribirse como: $[\text{H}^+] = [(\text{CH}_3)_3\text{N}]$.

Para calcular el pH:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{10^{-9.8} \times 0.05} = 2.8 \times 10^{-6} \text{ M}; \text{pH} = 5.6$$

b) La trimetilamina es una base débil:

con $pK_b = 14 - 9.8 = 4.2$.

Balance de masa:

$$C_i = 0.05 \text{ M} = [(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+] + [(\text{CH}_3)_3\text{N}]$$

Balance de cargas y balance protónico:

$$[\text{H}^+] + [(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+] = [\text{OH}^-]$$

El balance de masa puede simplificarse, quedando: $C_i = 0.05 \text{ M} \approx [(\text{CH}_3)_3 \text{N}]$. Además, al encontrarse en concentración moderada, el balance protónico puede escribirse como: $[\text{OH}^-] = [(\text{CH}_3)_3 \text{NH}^+]$.

Para calcular el pH:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-4.2} \times 0.05} = 1.8 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 2.7 \quad ; \quad \text{pH} = 11.3$$

c) Ácido nitroso: $\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$ es un ácido débil con $\text{p}K_a = 3.3$.

Balance de masa:

$$C_i = 0.01 \text{ M} = [\text{HNO}_2] + [\text{NO}_2^-]$$

Balance de cargas y protónico:

$$[\text{H}^+] = [\text{NO}_2^-] + [\text{OH}^-]$$

Si se tiene en cuenta el valor de la constante de acidez y la concentración relativamente baja de la disolución, no parece muy claro que se pueda simplificar el balance de masa, aunque sí el balance protónico, que puede escribirse como: $[\text{H}^+] = [\text{NO}_2^-]$.

Para calcular el pH se emplea la ecuación de segundo grado:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{NO}_2^-]}{[\text{HNO}_2]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{0.01 - [\text{H}^+]} \quad ;$$

$$[\text{H}^+] = 2.0 \times 10^{-3} \text{ M} \quad ; \quad \text{pH} = 2.7$$

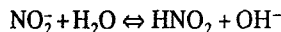
aunque con la ecuación simplificada:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{10^{-3.3} \times 0.01} = 2.2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

se obtiene prácticamente el mismo valor de pH.

d) Nitrito sódico: $\text{NaNO}_2 \rightarrow \text{Na}^+ + \text{NO}_2^-$

El anión nitrito es una base débil:



con $\text{p}K_b = 14 - 3.3 = 10.7$.

Balance de masa:

$$C_i = 0.01 \text{ M} = [\text{HNO}_2] + [\text{NO}_2^-]$$

Balance de cargas:

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{NO}_2^-] + [\text{OH}^-]$$

Balance protónico:

$$[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] + [\text{HNO}_2]$$

El balance de masa puede simplificarse, quedando: $C_i = 0.01 \text{ M} \approx [\text{NO}_2^-]$. El balance protónico puede escribirse como: $[\text{OH}^-] \approx [\text{HNO}_2]$.

El valor de la constante de basicidad, que es muy bajo, indica que el pH de la disolución va a ser próximo a 7. Por tanto, para su cálculo exacto debe emplearse la ecuación:

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= \frac{0.01 \times 10^{-10.7}}{10^{-10.7} + [\text{OH}^-]} + \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} \approx \\ &\approx \frac{0.01 \times 10^{-10.7}}{[\text{OH}^-]} + \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} \end{aligned}$$

En este caso se observa que el segundo sumando de la ecuación anterior es despreciable frente al primero, por lo que: $[\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-10.7} \times 0.01}$

$$[\text{OH}^-] = 4.5 \times 10^{-7} \text{ M} \quad ; \quad \text{pOH} = 6.3$$

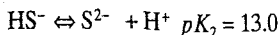
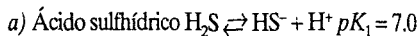
$$\text{pH} = 7.7$$

Sistemas poliprotónicos

Ejemplo 2.5. Calcular el pH y las concentraciones de las especies en equilibrio presentes en disoluciones 0.01 M de cada uno de los ácidos siguientes: a) sulfhídrico, b) sulfuroso, c) succínico y d) oxálico.

Solución:

Se trata de disoluciones de ácidos dipróticos en concentración moderada. En general, el pH vendrá dado por la primera disociación ácida.



Se comporta como un ácido bastante débil en su primera disociación y además las dos constantes difieren entre sí en seis órdenes de magnitud. Por ello, para calcular el pH se considera únicamente el primer equilibrio:

$$10^{-7.0} = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{0.01 - [\text{H}^+]}$$

Simplificando el denominador:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{10^{-7} \times 0.01} = 3.2 \times 10^{-5} \text{ M}; \text{ pH} = 4.5$$

Las concentraciones de las demás especies en equilibrio son las siguientes: $[\text{H}_2\text{S}] \approx 0.01 \text{ M}$ y $[\text{HS}^-] \approx 3.2 \times 10^{-5} \text{ M}$, debido a que la segunda disociación es extremadamente débil. Para calcular la concentración de anión sulfuro se tiene en cuenta la constante de dicho equilibrio:

$$10^{-13.0} = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = \frac{3.2 \times 10^{-5} \times [\text{S}^{2-}]}{3.2 \times 10^{-5}}$$

$$[\text{S}^{2-}] = 1.0 \times 10^{-13} \text{ M}$$

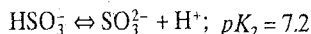
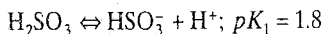
Una vez conocido el pH de la disolución, el cálculo de las concentraciones en equilibrio puede realizarse también utilizando las ecuaciones generales para cada especie:

$$\begin{aligned} [\text{H}_2\text{S}] &= \\ &= \frac{0.01 \times (3.2 \times 10^{-5})^2}{(3.2 \times 10^{-5})^2 + 10^{-7} \times 3.2 \times 10^{-5} + 10^{-7} \times 10^{-13.0}} = \\ &\approx 0.01 \text{ M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{HS}^-] &= \\ &= \frac{0.01 \times 3.2 \times 10^{-5} \times 10^{-7}}{(3.2 \times 10^{-5})^2 + 10^{-7} \times 3.2 \times 10^{-5} + 10^{-7} \times 10^{-13.0}} = \\ &= 3.2 \times 10^{-5} \text{ M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{S}^{2-}] &= \\ &= \frac{0.01 \times 10^{-7} \times 10^{-13.0}}{(3.2 \times 10^{-5})^2 + 10^{-7} \times 3.2 \times 10^{-5} + 10^{-7} \times 10^{-13.0}} = \\ &= 1.0 \times 10^{-13} \text{ M} \end{aligned}$$

b) Ácido sulfuroso



El valor de la primera constante de equilibrio indica que se trata de un ácido muy disociado. Por otro lado, existe una diferencia significativa entre las dos constantes sucesivas. Para calcular el pH se hace uso de la primera disociación:

$$10^{-1.8} = \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_3]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{0.01 - [\text{H}^+]}$$

Resolviendo la ecuación de segundo grado:

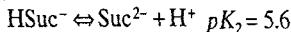
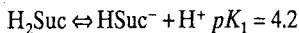
$$[\text{H}^+] = 7.0 \times 10^{-3} \text{ M}; \text{ pH} = 2.2$$

Las concentraciones de las demás especies en equilibrio son las siguientes: $[\text{H}_2\text{SO}_3] = 0.01 - 7.0 \times 10^{-3} = 3.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ y $[\text{HSO}_3^-] \approx 7.0 \times 10^{-3} \text{ M}$, debido a que la segunda disociación es bastante débil. Para calcular la concentración de anión sulfito se tiene en cuenta la expresión de dicha constante de equilibrio:

$$\begin{aligned} 10^{-7.2} &= \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_3^{2-}]}{[\text{HSO}_3^-]} = \frac{7.0 \times 10^{-3} [\text{SO}_3^{2-}]}{7.0 \times 10^{-3}} \\ [\text{SO}_3^{2-}] &= 6.3 \times 10^{-8} \text{ M} \end{aligned}$$

Utilizando las ecuaciones generales para cada especie se obtienen los mismos resultados.

c) Ácido succínico



Es un ácido débil en su primera disociación. Por otro lado existe una diferencia mucho menor entre las dos constantes de disociación sucesivas que en los casos anteriores.

Se calcula el pH haciendo uso de la primera disociación:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{0.01 \times 10^{-4.2}} = 7.9 \times 10^{-4} \text{M}; \quad \text{pH} = 3.1$$

Ahora es necesario conocer si la concentración de protones aportada por el siguiente equilibrio es o no significativa frente a la calculada. Para ello se plantea la ecuación de la segunda constante de disociación sucesiva:

$$10^{-5.6} = \frac{[\text{H}^+][\text{Suc}^{2-}]}{[\text{HSuc}^-]} = \frac{([\text{H}^+]_2 + 7.9 \times 10^{-4})[\text{H}^+]_2}{7.9 \times 10^{-4} - [\text{H}^+]_2}$$

En esta ecuación se ha tenido en cuenta el efecto de ion común que produce la concentración de protones aportada por la primera disociación. Se ha sustituido la concentración de HSuc⁻ por su valor y se ha llamado [H⁺]₂ a la concentración de protones aportada por el segundo equilibrio. Teniendo en cuenta que esta última concentración será bastante menor que la primera, puede simplificarse frente a ésta como sumando en el numerador y como minuyendo en el denominador, quedando:

$$[\text{H}^+]_2 = 10^{-5.6} = 2.5 \times 10^{-6} \text{M}$$

Como se observa, la simplificación realizada es válida, por lo que la concentración de protones de la disolución es:

$$[\text{H}^+] = 7.9 \times 10^{-4} + 2.5 \times 10^{-6} \approx 7.9 \times 10^{-4} \text{M}$$

y el pH es el calculado anteriormente: pH = 3.1.

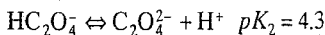
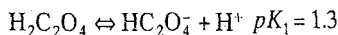
Las concentraciones de las demás especies en equilibrio son:

$$[\text{H}_2\text{Suc}] = 0.01 - 7.9 \times 10^{-4} = 9.2 \times 10^{-3} \text{M}$$

$$[\text{HSuc}^-] = 7.9 \times 10^{-4} \text{M}$$

$$[\text{Suc}^{2-}] = 2.5 \times 10^{-6} \text{M}$$

d) Ácido oxálico



Es un ácido muy disociado en su primera disociación, con una diferencia de tres unidades de pK entre las constantes sucesivas. Se calcula la concentración de protones aportada en el primer equilibrio:

$$10^{-1.3} = \frac{[\text{H}^+][\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{0.01 - [\text{H}^+]}$$

Resolviendo la ecuación de segundo grado:

$$[\text{H}^+] = 8.5 \times 10^{-3} \text{M}; \quad \text{pH} = 2.1$$

Ahora se plantea la segunda disociación teniendo en cuenta el efecto de ion común:

$$10^{-4.3} = \frac{[\text{H}^+][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]} = \frac{([\text{H}^+]_2 + 8.5 \times 10^{-3})[\text{H}^+]_2}{8.5 \times 10^{-3} - [\text{H}^+]_2}$$

Al igual que en el caso anterior, se ha sustituido la concentración de HC₂O₄⁻ por su valor y se ha llamado [H⁺]₂ a la concentración de protones aportada por el segundo equilibrio. Simplificando esta concentración frente a la primera, queda:

$$[\text{H}^+]_2 = 10^{-4.3} = 5.0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

La simplificación es válida, por lo que la concentración de protones de la disolución es:

$$[\text{H}^+] = 8.5 \times 10^{-3} + 5.0 \times 10^{-5} \approx 8.5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

y el pH es el calculado anteriormente: $\text{pH} = 2.1$.

Las concentraciones de las demás especies en equilibrio son:

$$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0.01 - 8.5 \times 10^{-3} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = 8.5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 5.0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

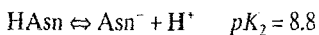
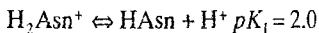
En el Apéndice 2 aparece representado el diagrama logarítmico y la resolución gráfica de este ejemplo.

Ejemplo 2.6. Calcular el pH y las concentraciones de las especies en equilibrio presentes en disoluciones 0.01 M de cada una de las especies protonadas de los aminoácidos a) asparagina, b) cisteína, y c) de la etilendiamina.

Solución:

Al igual que en el ejemplo anterior se trata de disoluciones de ácidos polipróticos en concentración moderada.

a) Especie protonada de la asparagina



Se comporta como un ácido bastante disociado en su primer equilibrio. Además existen varios órdenes de magnitud de diferencia entre las constantes de disociación sucesivas.

$$10^{-2.0} = \frac{[\text{H}^+][\text{HAsn}]}{[\text{H}_2\text{Asn}^+]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{0.01 - [\text{H}^+]}$$

Resolviendo la ecuación de segundo grado:

$$[\text{H}^+] = 6.2 \times 10^{-3} \text{ M}; \text{pH} = 2.2$$

Las concentraciones de las demás especies son:

$$[\text{H}_2\text{Asn}^+] = 0.01 - 6.2 \times 10^{-3} = 3.8 \times 10^{-3} \text{ M}$$

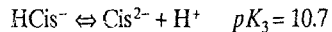
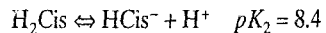
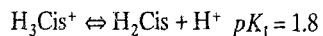
$$[\text{HAsn}] = 6.2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Considerando la segunda constante de disociación:

$$10^{-8.8} = \frac{[\text{H}^+][\text{Asn}^-]}{[\text{HAsn}]} = \frac{6.2 \times 10^{-3} [\text{Asn}^-]}{6.2 \times 10^{-3}}$$

$$[\text{Asn}^-] = 1.6 \times 10^{-9} \text{ M}$$

b) Especie protonada de la cisteína



Pertenece a un sistema triprótico. La especie H_3Cis^+ es un ácido bastante disociado, pero las demás constantes sucesivas tienen valores mucho menores.

$$10^{-1.8} = \frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{Cis}]}{[\text{H}_3\text{Cis}^+]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{0.01 - [\text{H}^+]}$$

Resolviendo la ecuación de segundo grado:

$$[\text{H}^+] = 6.9 \times 10^{-3} \text{ M}; \text{pH} = 2.2$$

Las concentraciones de las demás especies son:

$$[\text{H}_2\text{Cis}] = 6.9 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{Cis}^+] = 0.01 - 6.9 \times 10^{-3} = 3.1 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Considerando la constante del segundo equilibrio de disociación:

$$10^{-8.4} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCis}^-]}{[\text{H}_2\text{Cis}]} = \frac{6.9 \times 10^{-3} [\text{HCis}^-]}{6.9 \times 10^{-3}}$$

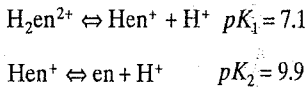
$$[\text{HCis}^-] = 4.0 \times 10^{-9} \text{ M}$$

A partir del tercer equilibrio:

$$10^{-10.7} = \frac{[\text{H}^+][\text{Cis}^{2-}]}{[\text{HCis}^-]} = \frac{6.9 \times 10^{-3} [\text{Cis}^{2-}]}{4.0 \times 10^{-3}}$$

$$[\text{Cis}^{2-}] = 1.1 \times 10^{-17} \text{ M}$$

c) Especie protonada de la etilendiamina



Es un ácido débil en su primera disociación y muy débil en la segunda.

$$[\text{H}^+] = \sqrt{0.01 \times 10^{-7.1}} = 2.8 \times 10^{-5} \text{ M}; \text{pH} = 4.6$$

$$[\text{Hen}^+] = 2.8 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{His}^+] = 0.01 - 2.8 \times 10^{-5} \approx 0.01 \text{ M}$$

$$10^{-9.9} = \frac{[\text{H}^+][\text{en}]}{[\text{Hen}^+]} = \frac{2.8 \times 10^{-5} [\text{en}]}{2.8 \times 10^{-5}}$$

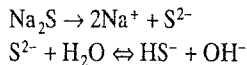
$$[\text{en}] = 1.2 \times 10^{-10} \text{ M}$$

en las siguientes disoluciones 0.01 M: a) sulfuro sódico, b) carbonato sódico, c) fosfato sódico y d) citrato sódico.

Solución:

Se trata de sales cuyo anión es la forma más disociada del correspondiente ácido poliprótico y el catión no posee propiedades ácidas apreciables. Por tanto, dicho anión se comporta como una base débil y las disoluciones tendrán pH alcalino.

a) Sulfuro sódico



$$pK_{b2} = 14 - pK_2 = 14 - 13.0 = 1.0$$

La constante de hidrólisis básica es muy elevada, por lo que también lo es la fuerza relativa del anión sulfuro. El pH de la disolución será muy alcalino.

Para calcular el pH:

$$10^{-1} = \frac{[\text{OH}^-] \times [\text{HS}^-]}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{0.01 - [\text{OH}^-]}$$

Resolviendo la ecuación de segundo grado:

$$[\text{OH}^-] = 9.2 \times 10^{-3} \text{ M}; \text{pOH} = 2.0; \text{pH} = 12.0$$

El resultado obtenido indica que el anión sulfuro se comporta casi como si fuera una base fuerte, en la que, a la misma concentración, sería $[\text{OH}^-] = 0.01 \text{ M}$.

Calculando las concentraciones de todas las especies:

$$[\text{HS}^-] = 9.2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{S}^{2-}] = 0.01 - 9.2 \times 10^{-3} = 8.0 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$10^{-7} = \frac{[\text{H}_2\text{S}] \times 9.2 \times 10^{-3}}{9.2 \times 10^{-3}}; [\text{H}_2\text{S}] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$$

Ejemplo 2.7. Calcular el pH y las concentraciones de todas las especies en equilibrio presentes

Como ya se ha indicado, para este cálculo pueden utilizarse también las ecuaciones generales para cada especie, una vez conocido el pH de la disolución. Es este caso, sustituyendo:

$$[\text{H}^+] = \frac{10^{-14}}{9.2 \times 10^{-3}} = 1.1 \times 10^{-12} \text{ M}$$

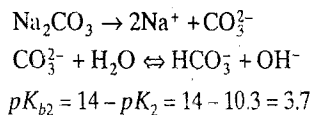
$$\begin{aligned} [\text{H}_2\text{S}] &= \\ &= \frac{0.01 \times (1.1 \times 10^{-12})^2}{(1.1 \times 10^{-12})^2 + 10^{-7} \times 1.1 \times 10^{-12} + 10^{-7} \times 10^{-13.0}} = \\ &= 1.0 \times 10^{-7} \text{ M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{HS}^-] &= \\ &= \frac{0.01 \times 1.1 \times 10^{-12} \times 10^{-7}}{(1.1 \times 10^{-12})^2 + 10^{-7} \times 1.1 \times 10^{-12} + 10^{-7} \times 10^{-13.0}} = \\ &= 9.2 \times 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{S}^{2-}] &= \\ &= \frac{0.01 \times 10^{-7} \times 10^{-13.0}}{(1.1 \times 10^{-12})^2 + 10^{-7} \times 1.1 \times 10^{-12} + 10^{-7} \times 10^{-13.0}} = \\ &= 8.2 \times 10^{-4} \text{ M} \end{aligned}$$

Esta última concentración resulta algo diferente a la calculada anteriormente, debido a la apreciación de las cifras decimales.

b) Carbonato sódico



El anión carbonato se comporta como una base débil. Para calcular el pH:

$$10^{-3.7} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{0.01 - [\text{OH}^-]}$$

Resolviendo la ecuación de segundo grado:

$$[\text{OH}^-] = 1.3 \times 10^{-3} \text{ M}; \text{ pOH} = 2.9; \text{ pH} = 11.1$$

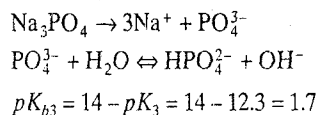
Las demás concentraciones son:

$$[\text{HCO}_3^-] = 1.3 \times 10^{-3} \text{ M}$$

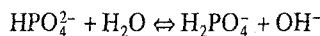
$$[\text{CO}_3^{2-}] = 0.01 - 1.3 \times 10^{-3} = 8.7 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\begin{aligned} 10^{-7.6} &= \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3] \times 1.3 \times 10^{-3}}{1.3 \times 10^{-3}}; \\ [\text{H}_2\text{CO}_3] &= 2.5 \times 10^{-8} \text{ M} \end{aligned}$$

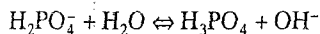
c) Fosfato sódico



El anión fosfato pertenece a un sistema triprótico. Su constante de hidrólisis básica es muy elevada, por lo que se trata de una base de fuerza relativa alta. Los siguientes equilibrios de hidrólisis básica son:



$$pK_{b2} = 14 - pK_2 = 14 - 7.2 = 6.8$$



$$pK_{b1} = 14 - pK_1 = 14 - 2.1 = 11.9$$

Cálculo del pH:

$$10^{-1.7} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{0.01 - [\text{OH}^-]}$$

Resolviendo la ecuación de segundo grado:

$$[\text{OH}^-] = 7.3 \times 10^{-3} \text{ M}; \text{ pOH} = 2.1; \text{ pH} = 11.9$$

Para las demás especies:

$$[\text{HPO}_4^{2-}] = 7.3 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 0.01 - 7.3 \times 10^{-3} = 2.7 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$10^{-6.8} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4][\text{OH}^-]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}$$

$$[\text{H}_2\text{PO}_4] = 1.6 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$10^{-11.9} = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{PO}_4]}$$

$$[\text{H}_3\text{PO}_4] = 2.5 \times 10^{-17} \text{ M}$$

$$10^{-9.2} = \frac{[\text{H}_2\text{Cit}^-][\text{OH}^-]}{[\text{HCit}^{2-}]}$$

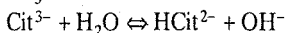
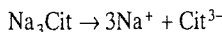
$$[\text{H}_2\text{Cit}^-] = 6.3 \times 10^{-10} \text{ M}$$

$$10^{-11.9} = \frac{[\text{H}_3\text{Cit}][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{Cit}^-]}$$

$$[\text{H}_3\text{Cit}] = 6.3 \times 10^{-16} \text{ M}$$

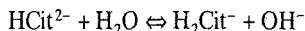
Este ejemplo aparece resuelto gráficamente con ayuda del diagrama $\log C = f(\text{pH})$ en el Apéndice 2.

d) Citrato sódico

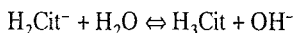


$$pK_{b3} = 14 - pK_3 = 14 - 6.4 = 7.6$$

El anión citrato pertenece a un sistema triprotico. Se comporta como una base débil. Los demás equilibrios de hidrólisis básica son:



$$pK_{b2} = 14 - pK_2 = 14 - 4.8 = 9.2$$



$$pK_{b1} = 14 - pK_1 = 14 - 3.2 = 10.8$$

Cálculo del pH:

$$10^{-7.6} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HCit}^{2-}]}{[\text{Cit}^{3-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{0.01 - [\text{OH}^-]} \approx \frac{[\text{OH}^-]^2}{0.01}$$

$$[\text{OH}^-] = 1.6 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 9.2$$

Para las demás especies:

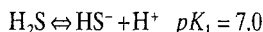
$$[\text{Cit}^{3-}] = 0.01 - 1.6 \times 10^{-5} \approx 0.01 \text{ M}$$

$$[\text{HCit}^{2-}] = 1.6 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Ejemplo 2.8. Se tienen las siguientes disoluciones saturadas de sulfuro de hidrógeno a temperatura ambiente: a) agua; b) ácido clorhídrico 0.2 M; c) ácido acético 0.1 M; d) acetato sódico 0.1 M. Si en estas condiciones la solubilidad del H_2S es 0.1 M, calcular el valor de pS^{2-} en cada disolución.

Solución:

a) Se calcula en primer lugar el pH de la disolución, que vendrá dado por la disociación del ácido sulfhídrico:



Luego:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{0.1 \times 10^{-7}} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}; \text{pH} = 4.0$$

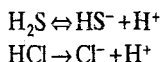
A este pH:

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{0.1 \times 10^{-7.0} \times 10^{-13.0}}{(1.0 \times 10^{-4})^2 + 1.0 \times 10^{-4} \times 10^{-7.0} + 10^{-7.0} \times 10^{-13.0}} = 1.0 \times 10^{-13} \text{ M}$$

O también, a partir de la segunda constante de disociación, siendo $[\text{HS}^-] = [\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-4}$

$$10^{-13.0} = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HS}^-]} = \frac{[\text{S}^{2-}] \cdot 1.0 \times 10^{-4}}{1.0 \times 10^{-4}}; \text{pS}^{2-} = 13.0$$

b) En la disolución clorhídrica, la disociación del ácido sulfhídrico se producirá en presencia de un ion común, el protón aportado por el ácido fuerte:



Llamando $[\text{H}^+]$ a la concentración de protones debida a la disociación del ácido sulfhídrico, se cumplirá:

$$10^{-7.0} = \frac{[\text{H}^+](0.2 + [\text{H}^+])}{0.1 - [\text{H}^+]} \approx \frac{0.2[\text{H}^+]}{0.1}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{HS}^-] = 5.0 \times 10^{-8} \text{ M}$$

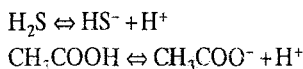
Además:

$$[\text{H}^+]_{\text{total}} = 0.2 + 5.0 \times 10^{-8} \approx 0.2 \text{ M} ; \text{pH} = 0.7$$

$$10^{-13.0} = \frac{[\text{S}^{2-}]10^{-0.7}}{5.0 \times 10^{-8}} ; [\text{S}^{2-}] = 2.5 \times 10^{-20}$$

$$\text{pS}^{2-} = 19.6$$

c) En este caso también habrá que tener en cuenta el efecto de ion común debido a la disociación del ácido acético, con $\text{p}K_a = 4.8$:



Al ser mayor el valor de la constante de acidez, el pH vendrá dado por dicha disociación:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{0.1 \times 10^{-4.8}} = 1.3 \times 10^{-3} \text{ M} ; \text{pH} = 2.9$$

Se comprueba que la concentración de protones aportada por el ácido sulfhídrico es despreciable frente a ésta:

$$10^{-7.0} = \frac{[\text{H}^+](1.3 \times 10^{-3} + [\text{H}^+])}{0.1 - [\text{H}^+]}$$

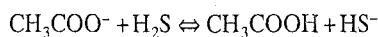
$$[\text{H}^+] = 7.7 \times 10^{-6} \text{ M}$$

El resultado corresponde a una concentración varios órdenes de magnitud inferior, por lo que es despreciable frente a la anterior. Así, se calcula pS^{2-} , teniendo en cuenta que $[\text{HS}^-] = 7.7 \times 10^{-6} \text{ M}$, a partir de:

$$10^{-13.0} = \frac{[\text{S}^{2-}]1.3 \times 10^{-3}}{7.7 \times 10^{-6}} ; [\text{S}^{2-}] = 5.9 \times 10^{-16} \text{ M}$$

$$\text{pS}^{2-} = 15.2$$

d) En presencia de acetato sódico tendrá lugar una reacción de neutralización:



cuya constante de equilibrio es:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{HS}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_2\text{S}]} = \frac{10^{-7.0}}{10^{-4.8}} = 10^{-2.2}$$

Con este valor se calculan las concentraciones de especies en la disolución resultante:

$$10^{-2.2} = \frac{x^2}{(0.1 - x)(0.1 - x)}$$

$$x = [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{HS}^-] = 7.4 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = [\text{H}_2\text{S}] = 0.1 - 7.4 \times 10^{-3} = 0.093 \text{ M}$$

A partir de ellas puede calcularse el pH aplicando, por ejemplo:

$$10^{-4.8} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{0.093 \times [\text{H}^+]}{7.4 \times 10^{-3}}$$

$$[\text{H}^+] = 1.3 \times 10^{-6} \text{ M} ; \text{pH} = 5.9$$

Además:

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{0.1 \times 10^{-7.0} \times 10^{-13.0}}{(1.3 \times 10^{-6})^2 + 1.3 \times 10^{-6} \times 10^{-7.0} + 10^{-7.0} \times 10^{-13.0}}$$

$$= 5.5 \times 10^{-10} \text{ M}$$

$$\text{pS}^{2-} = 9.3$$

Especies intermedias

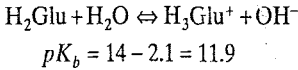
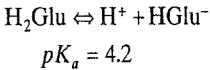
Ejemplo 2.9. Hallar el pH y las concentraciones en el equilibrio de las especies presentes en las siguientes disoluciones 0.01 M: a) ácido glutámico (H₂Glu), b) histidina (HHis), c) hidrógeno oxalato sódico, d) hidrógeno succinato sódico y e) hidrógeno sulfato sódico.

Solución:

Se trata de disoluciones de especies intermedias (anfolitos), provenientes de ácidos tri- o dipróticos.

a) Ácido glutámico

La especie neutra H₂Glu es un aminoácido perteneciente al sistema triprótico H₃Glu⁺/H₂Glu/HGlu⁻/Glu²⁻. Por ser una especie intermedia o anfolito se comporta como un ácido débil y como una base débil, con las siguientes constantes de equilibrio:



La fuerza relativa como base es mucho menor que como ácido, por lo que el pH de la disolu-

ción resultante será ácido. Su valor podrá calcularse con la ecuación simplificada:

$$\text{pH} = \frac{pK_1 + pK_2}{2}$$

que proporcionará un dato aproximado, o bien con la ecuación general:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{C_i K_1 K_2 + K_w K_1}{C_i + K_1}}$$

para un resultado más exacto.

Sustituyendo:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{0.01 \times 10^{-2.1} \times 10^{-4.2} + 10^{-14} \times 10^{-2.1}}{0.01 + 10^{-2.1}}} = 5.3 \times 10^{-4} \text{ M} \quad ; \quad \text{pH} = 3.3$$

Este resultado es sólo ligeramente superior al valor calculado a partir de la ecuación simplificada:

$$\text{pH} = \frac{2.1 + 4.2}{2} = 3.2$$

Para calcular las demás concentraciones, lo más sencillo consiste en emplear las ecuaciones generales para cada especie:

$$[\text{Glu}^{2-}] = \frac{0.01 \times 10^{-2.1} \times 10^{-4.2} \times 10^{-9.7}}{(5.3 \times 10^{-4})^3 + (5.3 \times 10^{-4})^2 \times 10^{-2.1} + 5.3 \times 10^{-4} \times 10^{-2.1} \times 10^{-4.2} + 10^{-2.1} \times 10^{-4.2} \times 10^{-9.7}} = 3.8 \times 10^{-10} \text{ M}$$

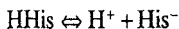
$$[\text{HGlu}^-] = \frac{0.01 \times 5.3 \times 10^{-4} \times 10^{-2.1} \times 10^{-4.2}}{(5.3 \times 10^{-4})^3 + (5.3 \times 10^{-4})^2 \times 10^{-2.1} + 5.3 \times 10^{-4} \times 10^{-2.1} \times 10^{-4.2} + 10^{-2.1} \times 10^{-4.2} \times 10^{-9.7}} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{Glu}] = \frac{0.01 \times (5.3 \times 10^{-4})^2 \times 10^{-2.1}}{(5.3 \times 10^{-4})^3 + (5.3 \times 10^{-4})^2 \times 10^{-2.1} + 5.3 \times 10^{-4} \times 10^{-2.1} \times 10^{-4.2} + 10^{-2.1} \times 10^{-4.2} \times 10^{-9.7}} = 8.4 \times 10^{-3} \text{ M}$$

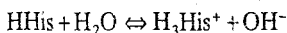
$$[\text{H}_3\text{Glu}^+] = \frac{0.01 \times (5.3 \times 10^{-4})^3}{(5.3 \times 10^{-4})^3 + (5.3 \times 10^{-4})^2 \times 10^{-2.1} + 5.3 \times 10^{-4} \times 10^{-2.1} \times 10^{-4.2} + 10^{-2.1} \times 10^{-4.2} \times 10^{-9.7}} = 5.6 \times 10^{-4} \text{ M}$$

b) Histidina

De forma análoga a lo considerado en el apartado anterior, la especie neutra HHis es también un aminoácido, especie intermedia perteneciente al sistema diprótico $\text{H}_2\text{His}^+/\text{HHis}/\text{His}^-$. Por ser un anfótero, pueden escribirse los siguientes equilibrios:



$$pK_a = 9.2$$



$$pK_b = 14 - 6.0 = 8.0$$

En este caso las fuerzas relativas como ácido y como base son comparables, por lo que el pH de la disolución resultante será aproximadamente neutro (algo alcalino), y su valor podrá calcularse con la ecuación simplificada:

$$\text{pH} = \frac{6.0 + 9.2}{2} = 7.6$$

La validez de este resultado se comprueba con la ecuación general:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{0.01 \times 10^{-6.0} \times 10^{-9.2} + 10^{-14} \times 10^{-6.0}}{0.01 + 10^{-6.0}}} = 2.5 \times 10^{-8} \text{ M} ; \text{pH} = 7.6$$

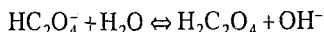
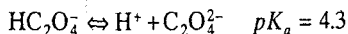
Las concentraciones de las demás especies son:

$$[\text{His}^-] = \frac{0.01 \times 10^{-6.0} \times 10^{-9.2}}{(2.5 \times 10^{-8})^2 + 2.5 \times 10^{-8} \times 10^{-6.0} + 10^{-6.0} \times 10^{-9.2}} = 2.4 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{HHis}] = \frac{0.01 \times 2.5 \times 10^{-8} \times 10^{-6.0}}{(2.5 \times 10^{-8})^2 + 2.5 \times 10^{-8} \times 10^{-6.0} + 10^{-6.0} \times 10^{-9.2}} = 9.5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{His}^+] = \frac{0.01 \times (2.5 \times 10^{-8})^2}{(2.5 \times 10^{-8})^2 + 2.5 \times 10^{-8} \times 10^{-6.0} + 10^{-6.0} \times 10^{-9.2}} = 2.4 \times 10^{-4} \text{ M}$$

c) Hidrógeno oxalato sódico



$$pK_b = 14 - 1.3 = 12.7$$

En este caso se observa que el anfótero se comporta como un ácido débil y como una base extremadamente débil, por lo que el cálculo del pH se realiza directamente con la ecuación general:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{0.01 \times 10^{-1.3} \times 10^{-4.3} + 10^{-14} \times 10^{-1.3}}{0.01 + 10^{-1.3}}} = 6.5 \times 10^{-4} \text{ M} ; \text{pH} = 3.2$$

Las demás concentraciones son:

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{0.01 \times 10^{-1.3} \times 10^{-4.3}}{(6.5 \times 10^{-4})^2 + 6.5 \times 10^{-4} \times 10^{-1.3} + 10^{-1.3} \times 10^{-4.3}} = 7.1 \times 10^{-4} \text{ M}$$

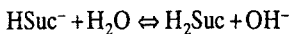
$$[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = \frac{0.01 \times 6.5 \times 10^{-4} \times 10^{-1.3}}{(6.5 \times 10^{-4})^2 + 6.5 \times 10^{-4} \times 10^{-1.3} + 10^{-1.3} \times 10^{-4.3}} = 9.2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = \frac{0.01 \times (6.5 \times 10^{-4})^2}{(6.5 \times 10^{-4})^2 + 6.5 \times 10^{-4} \times 10^{-1.3} + 10^{-1.3} \times 10^{-4.3}} = 1.2 \times 10^{-4} \text{ M}$$

d) Hidrógeno succinato sódico



$$pK_a = 5.6$$



$$pK_b = 14 - 4.2 = 9.8$$

Este anfótero se comporta como un ácido débil y como una base muy débil. Como no hay demasiada diferencia entre la fuerza relativa del ácido y la de la base, será posible calcular un valor de pH bastante exacto empleando la ecuación simplificada:

$$\text{pH} = \frac{4.2 + 5.6}{2} = 4.9$$

Se comprueba este resultado:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{0.01 \times 10^{-4.2} \times 10^{-5.6} + 10^{-14} \times 10^{-4.2}}{0.01 + 10^{-4.2}}} = 1.3 \times 10^{-5} \text{ M}; \text{pH} = 4.9$$

Las demás concentraciones son:

$$[\text{Suc}^{2-}] = \frac{0.01 \times 10^{-4.2} \times 10^{-5.6}}{(1.3 \times 10^{-5})^2 + 1.3 \times 10^{-5} \times 10^{-4.2} + 10^{-4.2} \times 10^{-5.6}} = 1.4 \times 10^{-3} \text{ M}$$

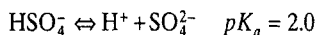
$$[\text{HSuc}^-] = \frac{0.01 \times 1.3 \times 10^{-5} \times 10^{-4.2}}{(1.3 \times 10^{-5})^2 + 1.3 \times 10^{-5} \times 10^{-4.2} + 10^{-4.2} \times 10^{-5.6}} = 7.2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{Suc}] = \frac{0.01 \times (1.3 \times 10^{-5})^2}{(1.3 \times 10^{-5})^2 + 1.3 \times 10^{-5} \times 10^{-4.2} + 10^{-4.2} \times 10^{-5.6}} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Este ejemplo aparece resuelto gráficamente en el Apéndice 2.

e) Hidrógeno sulfato sódico

Esta especie no es un anfótero, ya que proviene de un ácido fuerte en su primera disociación: el ácido sulfúrico. Por tanto sólo se comportará como un ácido débil, según:



Con la ecuación de la constante de equilibrio:

$$10^{-2} = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{0.01 - [\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+] = 6.2 \times 10^{-3} \text{ M} \quad ; \quad \text{pH} = 2.2$$

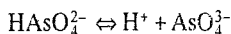
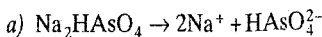
Por tanto:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 6.2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

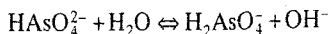
$$[\text{HSO}_4^-] = 0.01 - 6.2 \times 10^{-3} = 3.8 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Ejemplo 2.10. Calcular el pH y las concentraciones de las especies predominantes en las disoluciones preparadas con las siguientes sales: a) hidrógeno arseniato disódico 10^{-2} M; b) hidrógeno carbonato sódico $10^{-4.5}$ M; c) hidrógeno ftalato sódico 10^{-3} M y d) dihidrógeno citrato sódico 10^{-4} M.

Solución:



$$pK_a = 11.5$$



$$pK_b = 14 - 7.0 = 7.0$$

Se trata de un anfólito que se comporta como un ácido muy débil y como una base débil. Aunque existe cierta diferencia entre las fuerzas relativas como ácido y como base de esta especie, si no se necesita mucha exactitud, puede calcularse un valor de pH aproximado empleando la ecuación simplificada:

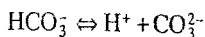
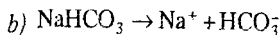
$$\text{pH} = \frac{pK_2 + pK_3}{2} = \frac{7.0 + 11.5}{2} = 9.25 \approx 9.3$$

Comprobando el resultado:

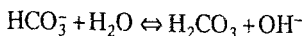
$$[\text{HAsO}_4^{2-}] = \frac{10^{-2} \times 6.5 \times 10^{-10} \times 10^{-2.2} \times 10^{-7}}{(6.5 \times 10^{-10})^3 + (6.5 \times 10^{-10})^2 \times 10^{-2.2} + 6.5 \times 10^{-10} \times 10^{-2.2} \times 10^{-7.0} + 10^{-2.2} \times 10^{-7.0} \times 10^{-11.5}} \approx 0.01 \text{ M}$$

$$[\text{AsO}_4^{3-}] = \frac{10^{-2} \times 10^{-2.2} \times 10^{-7} \times 10^{-11.5}}{(6.5 \times 10^{-10})^3 + (6.5 \times 10^{-10})^2 \times 10^{-2.2} + 6.5 \times 10^{-10} \times 10^{-2.2} \times 10^{-7.0} + 10^{-2.2} \times 10^{-7.0} \times 10^{-11.5}} = 4.8 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{H}_2\text{AsO}_4^-] = \frac{10^{-2} \times (6.5 \times 10^{-10})^2 \times 10^{-2.2}}{(6.5 \times 10^{-10})^3 + (6.5 \times 10^{-10})^2 \times 10^{-2.2} + 6.5 \times 10^{-10} \times 10^{-2.2} \times 10^{-7.0} + 10^{-2.2} \times 10^{-7.0} \times 10^{-11.5}} = 6.4 \times 10^{-5} \text{ M}$$



$$pK_a = 10.3$$



$$pK_b = 14 - 6.4 = 7.6$$

A la vista de los valores de las constantes de acidez y de basicidad de este anión, parece que podría utilizarse la ecuación simplificada para calcular el pH. Sin embargo, la concentración de

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{10^{-2} \times 10^{-7.0} \times 10^{-11.5} + 10^{-14} \times 10^{-7.0}}{10^{-2} + 10^{-7}}} = 6.5 \times 10^{-10} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 9.2$$

se observa que prácticamente coincide con el anterior.

Las especies predominantes en esta disolución son la especie disuelta, HAsO_4^{2-} , y las que aparecen en los equilibrios ácido-base anteriores: AsO_4^{3-} y H_2AsO_4^- , respectivamente. Para calcular sus concentraciones:

la disolución es muy baja, por lo que no se cumplen las premisas que hacen posible dicha simplificación. Por eso, el resultado ($\text{pH} = 8.4$) es muy diferente al valor más exacto que proporciona la ecuación general:

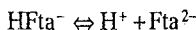
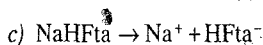
$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{10^{-4.5} \times 10^{-6.4} \times 10^{-10.3} + 10^{-14} \times 10^{-6.4}}{10^{-4.5} + 10^{-6.4}}} = 1.2 \times 10^{-8} \text{ M} ; \text{pH} = 7.9$$

Las concentraciones de las especies en equilibrio en la disolución son:

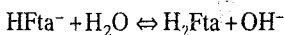
$$\begin{aligned}
 [\text{HCO}_3^-] &= \\
 &= \frac{10^{-4.5} \times 1.2 \times 10^{-8} \times 10^{-6.4}}{(1.2 \times 10^{-8})^2 + 1.2 \times 10^{-8} \times 10^{-6.4} + 10^{-6.4} \times 10^{-10.3}} = \\
 &= 3.0 \times 10^{-5} \text{ M}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [\text{CO}_3^{2-}] &= \\
 &= \frac{10^{-4.5} \times 10^{-6.4} \times 10^{-10.3}}{(1.2 \times 10^{-8})^2 + 1.2 \times 10^{-8} \times 10^{-6.4} + 10^{-6.4} \times 10^{-10.3}} = \\
 &= 1.3 \times 10^{-7} \text{ M}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [\text{H}_2\text{CO}_3] &= \\
 &= \frac{10^{-4.5} \times (1.2 \times 10^{-8})^2}{(1.2 \times 10^{-8})^2 + 1.2 \times 10^{-8} \times 10^{-6.4} + 10^{-6.4} \times 10^{-10.3}} = \\
 &= 9.2 \times 10^{-7} \text{ M}
 \end{aligned}$$



$$pK_a = 5.4$$



$$pK_b = 14 - 2.9 = 11.1$$

Este anión se comporta como un ácido débil y como una base muy débil. Es una situación análoga a la del apartado a), si bien la diferencia entre las fuerzas relativas es algo mayor y, además, la concentración en disolución es menor. Esto significa que la ecuación simplificada proporcionará un resultado (pH = 4.2) ligeramente diferente al de la ecuación general:

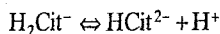
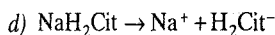
$$\begin{aligned}
 [\text{H}^+] &= \sqrt{\frac{10^{-3} \times 10^{-2.9} \times 10^{-5.4} + 10^{-14} \times 10^{-2.9}}{10^{-3} + 10^{-2.9}}} = \\
 &= 4.7 \times 10^{-5} \quad ; \quad \text{pH} = 4.3
 \end{aligned}$$

Las concentraciones de las especies predominantes son:

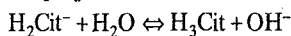
$$\begin{aligned}
 [\text{HFta}^-] &= \\
 &= \frac{10^{-3} \times 4.7 \times 10^{-5} \times 10^{-2.9}}{(4.7 \times 10^{-5})^2 + 4.7 \times 10^{-5} \times 10^{-2.9} + 10^{-2.9} \times 10^{-5.4}} = \\
 &= 9.0 \times 10^{-4} \text{ M}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [\text{Fta}^{2-}] &= \\
 &= \frac{10^{-3} \times 10^{-2.9} \times 10^{-5.4}}{(4.7 \times 10^{-5})^2 + 4.7 \times 10^{-5} \times 10^{-2.9} + 10^{-2.9} \times 10^{-5.4}} = \\
 &= 7.6 \times 10^{-5} \text{ M}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [\text{H}_2\text{Fta}] &= \\
 &= \frac{10^{-3} \times (4.7 \times 10^{-5})^2}{(4.7 \times 10^{-5})^2 + 4.7 \times 10^{-5} \times 10^{-2.9} + 10^{-2.9} \times 10^{-5.4}} = \\
 &= 3.3 \times 10^{-5} \text{ M}
 \end{aligned}$$



$$pK_a = 4.8$$



$$pK_b = 14 - 3.2 = 10.8$$

El anión dihidrógeno citrato se comporta como un ácido débil y como una base muy débil. La ecuación simplificada proporciona un valor de pH aproximado (pH = 4.0), pero al encontrarse muy diluida la disolución es preciso calcular un resultado más exacto con la ecuación general:

$$\begin{aligned}
 [\text{H}^+] &= \sqrt{\frac{10^{-4} \times 10^{-3.2} \times 10^{-4.8} + 10^{-14} \times 10^{-3.2}}{10^{-4} + 10^{-3.2}}} = \\
 &= 3.7 \times 10^{-5} \text{ M} \quad ; \quad \text{pH} = 4.4
 \end{aligned}$$

Las concentraciones de las especies predominantes son:

$$[\text{H}_2\text{Cit}^-] = \frac{10^{-4} \times (3.7 \times 10^{-5})^2 \times 10^{-3.2}}{(3.7 \times 10^{-5})^3 + (3.7 \times 10^{-5})^2 \times 10^{-3.2} + 3.7 \times 10^{-5} \times 10^{-3.2} \times 10^{-4.8} + 10^{-3.2} \times 10^{-4.8} \times 10^{-6.4}} = 6.7 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{HCit}^{2-}] = \frac{10^{-4} \times 3.7 \times 10^{-5} \times 10^{-3.2} \times 10^{-4.8}}{(3.7 \times 10^{-5})^3 + (3.7 \times 10^{-5})^2 \times 10^{-3.2} + 3.7 \times 10^{-5} \times 10^{-3.2} \times 10^{-4.8} + 10^{-3.2} \times 10^{-4.8} \times 10^{-6.4}} = 2.9 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{Cit}] = \frac{10^{-4} \times (3.7 \times 10^{-5})^3}{(3.7 \times 10^{-5})^3 + (3.7 \times 10^{-5})^2 \times 10^{-3.2} + 3.7 \times 10^{-5} \times 10^{-3.2} \times 10^{-4.8} + 10^{-3.2} \times 10^{-4.8} \times 10^{-6.4}} = 4.0 \times 10^{-6} \text{ M}$$

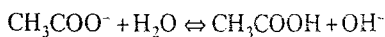
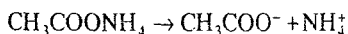
Sales dobles

Ejemplo 2.11. Hallar el pH y las concentraciones en el equilibrio de todas las especies presentes en las disoluciones 0.01 M de las siguientes sales: a) acetato amónico; b) sulfato amónico; c) oxalato amónico y d) sulfuro amónico.

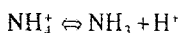
Solución:

Las sales de anión básico y catión ácido se denominan sales dobles. Al disociarse en agua, los iones que las constituyen manifiestan sus propiedades ácido-base, y el pH de la disolución resultante puede ser ácido, neutro o alcalino dependiendo de la fuerza relativa de dichos iones.

a) Acetato amónico:

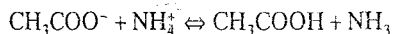


$$pK_b = 14 - 4.8 = 9.2$$



$$pK_a = 9.2$$

Además de estos equilibrios puede escribirse la reacción ácido-base que tiene lugar entre el anión y el catión disueltos:



que se producirá según:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{NH}_3]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{NH}_4^+]}$$

Para calcular el valor de la constante de equilibrio se multiplica y se divide por $[\text{H}^+]$, quedando:

$$K = \frac{K_a(\text{NH}_4^+)}{K_a(\text{CH}_3\text{COOH})} = \frac{10^{-9.2}}{10^{-4.8}} = 10^{-4.4}$$

La reacción anión-catión es la más favorable, ya que la constante del equilibrio correspondiente es la mayor de todos los equilibrios posibles.

A continuación se calculan las concentraciones de todas las especies haciendo uso de la expresión:

$$10^{-4.4} = \frac{x^2}{(0.01 - x)^2} \approx \frac{x^2}{10^{-4}}$$

De donde:

$$x = [\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{NH}_3] = 6.3 \times 10^{-5} \text{ M}$$

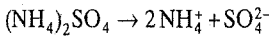
$$[\text{NH}_4^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 0.01 - 6.3 \times 10^{-5} \approx 0.01 \text{ M}$$

Para calcular el pH puede plantearse la ecuación de la constante de cualquiera de los equilibrios que se dan en la disolución. Por ejemplo:

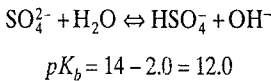
$$10^{-9.2} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{6.3 \times 10^{-5} [\text{H}^+]}{0.01}$$

$$[\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M} ; \text{ pH} = 7.0$$

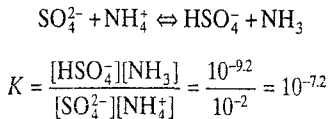
b) Sulfato amónico:



En este caso, el anión es una base muy débil:



Se calcula la constante del equilibrio ácido-base siguiente:



Para obtener las concentraciones en el equilibrio:

$$10^{-7.2} = \frac{x^2}{(0.01 - x)(0.02 - x)} \approx \frac{x^2}{2 \times 10^{-4}}$$

$$x = [\text{HSO}_4^-] = [\text{NH}_3] = 3.5 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 0.01 - 3.5 \times 10^{-6} \approx 0.01 \text{ M}$$

$$[\text{NH}_4^+] = 0.02 - 3.5 \times 10^{-6} = 0.02 \text{ M}$$

El pH puede calcularse, por ejemplo, con:

$$10^{-2.0} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HSO}_4^-]} = \frac{0.01[\text{H}^+]}{3.5 \times 10^{-6}}$$

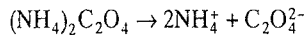
$$[\text{H}^+] = 3.5 \times 10^{-6} \text{ M} ; \text{ pH} = 5.4$$

O también con:

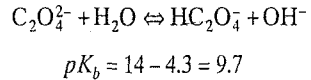
$$10^{-9.2} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{3.5 \times 10^{-6} [\text{H}^+]}{0.02}$$

$$[\text{H}^+] = 3.6 \times 10^{-6} \text{ M} ; \text{ pH} = 5.4$$

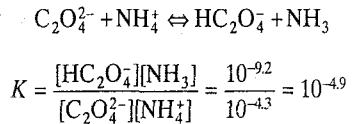
c) Oxalato amónico



El anión oxalato se comporta como una base débil según:



La reacción más favorable será:



$$10^{-4.9} = \frac{x^2}{(0.01 - x)(0.02 - x)} \approx \frac{x^2}{2 \times 10^{-4}}$$

$$x = [\text{HC}_2\text{O}_4^-] = [\text{NH}_3] = 5.0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0.01 - 5.0 \times 10^{-5} \text{ M} \approx 0.01 \text{ M}$$

$$[\text{NH}_4^+] = 0.02 - 5.0 \times 10^{-5} \text{ M} \approx 0.02 \text{ M}$$

El pH vendrá dado por:

$$10^{-9.2} = \frac{5.0 \times 10^{-5} [\text{H}^+]}{0.02}$$

$$[\text{H}^+] = 2.5 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 6.6$$

Para calcular la concentración de ácido oxálico:

$$10^{-13} = \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} = \frac{5.0 \times 10^{-5} \times 2.5 \times 10^{-7}}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}$$

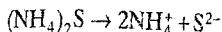
$$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 2.5 \times 10^{-10} \text{ M}$$

También puede usarse la ecuación general:

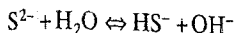
$$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = \frac{0.01(2.5 \times 10^{-7})^2}{(2.5 \times 10^{-7})^2 + 10^{-13} \times 2.5 \times 10^{-7} + 10^{-13} \times 10^{-4.3}}$$

$$= 2.5 \times 10^{-10} \text{ M}$$

d) Sulfuro amónico

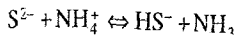


El anión sulfuro tiene una gran tendencia a la hidrólisis:



$$pK_b = 14 - 13 = 1.0$$

Por tanto, la reacción anión-cation va a estar bastante desplazada:



$$K = \frac{[\text{HS}^-][\text{NH}_3]}{[\text{S}^{2-}][\text{NH}_4^+]} = \frac{10^{-9.2}}{10^{-13}} = 10^{3.8}$$

El valor de la constante es casi el de una reacción cuantitativa, considerando como tal aquella en que $K \geq 10^4$. Planteando:

$$10^{3.8} = \frac{x^2}{(0.01 - x)(0.02 - x)}$$

se obtiene:

$$x = [\text{NH}_3] = [\text{HS}^-] \approx 0.01 \text{ M}$$

$$[\text{NH}_4^+] = 0.02 - x \approx 0.01 \text{ M}$$

Además, la disolución contiene una concentración muy baja de anión sulfuro.

Para calcular el pH se tiene en cuenta la presencia de un regulador en el que $[\text{NH}_3] = [\text{NH}_4^+]$ y, por tanto, $\text{pH} = pK_a$. Así:

$$\text{pH} = 9.2$$

La concentración de sulfuro puede obtenerse a partir de:

$$10^{-13} = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HS}^-]} = \frac{[\text{S}^{2-}]10^{-9.2}}{0.01}$$

$$[\text{S}^{2-}] = 1.6 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Y la de ácido sulfhídrico:

$$10^{-7} = \frac{[\text{HS}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{S}]} = \frac{0.01 \times 10^{-9.2}}{[\text{H}_2\text{S}]}$$

$$[\text{H}_2\text{S}] = 6.3 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Mezclas de ácidos y de bases

Ejemplo 2.12. Calcular el pH y las concentraciones de las especies en la disolución resultante al mezclar las siguientes: a) 10 ml de hidróxido sódico 0.01 M + 20 ml de hidróxido potásico 0.1 M; b) 50 ml de ácido clorhídrico 0.1 M + 10 ml de ácido propiónico 0.01 M; c) 50 ml de ácido acético 0.2 M + 50 ml de ácido fórmico 0.2 M y d) 50 ml de etilamina 0.2 M + 50 ml de hidroxilamina 0.2 M.

Solución:

a) 10 ml NaOH 0.01 M + 20 ml KOH 0.1 M

La disolución contiene dos bases fuertes, que aportarán las siguientes concentraciones de OH^- :

$$[\text{OH}^-]_{\text{NaOH}} = \frac{10 \times 0.01}{30} = 3.3 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{KOH}} = \frac{20 \times 0.1}{30} = 6.7 \times 10^{-2} \text{ M}$$

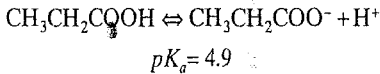
La concentración de OH^- total será la suma de ambas:

$$[\text{OH}^-]_{\text{total}} = 3.3 \times 10^{-3} + 6.7 \times 10^{-2} = 7.0 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 1.2; \text{pH} = 12.8$$

b) 50 ml HCl 0.1 M + 10 ml $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ 0.01 M.

Se trata de una mezcla de un ácido fuerte y un ácido débil. El ácido propiónico se disocia según:



La concentración de ácido clorhídrico es:

$$C_{\text{HCl}} = \frac{50 \times 0.1}{60} = 8.3 \times 10^{-2} \text{ M}$$

y la de ácido propiónico:

$$C_i = \frac{10 \times 0.01}{60} = 1.7 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Teniendo en cuenta el efecto de ion común debido a la presencia de HCl y llamando $[\text{H}^+]$ a la concentración aportada por el ácido propiónico:

$$\begin{aligned} 10^{-4.9} &= \frac{[\text{H}^+]([\text{H}^+] + C_{\text{HCl}})}{C_i - [\text{H}^+]} \approx \frac{[\text{H}^+] C_{\text{HCl}}}{C_i} \\ &= \frac{[\text{H}^+] 8.3 \times 10^{-2}}{1.7 \times 10^{-3}}; [\text{H}^+] = 2.6 \times 10^{-7} \text{ M} \end{aligned}$$

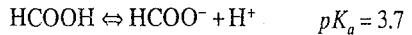
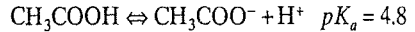
$$\begin{aligned} [\text{H}^+]_{\text{total}} &= [\text{H}^+] + C_{\text{HCl}} = 2.6 \times 10^{-7} + \\ &+ 8.3 \times 10^{-2} \approx 8.3 \times 10^{-2} \text{ M}; \text{pH} = 1.1 \end{aligned}$$

$$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-] = 2.6 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$\begin{aligned} [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}] &= 1.7 \times 10^{-3} - \\ &- 2.6 \times 10^{-7} \text{ M} \approx 1.7 \times 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$

c) 50 ml CH_3COOH 0.2 M + 50 ml HCOOH 0.2 M

Los dos son ácidos débiles que se disocian según:



La concentración inicial es la misma para ambos:

$$C_i = \frac{50 \times 0.2}{100} = 0.1 \text{ M}$$

Planteando la ecuación de la constante del ácido más disociado:

$$\begin{aligned} 10^{-3.7} &= \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}^+]}{[\text{HCOOH}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{0.1 - [\text{H}^+]} \\ [\text{H}^+]_{\text{fórmico}} &= 4.5 \times 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$

Teniendo en cuenta el efecto de ion común debido a esta concentración de protones sobre el equilibrio de disociación del ácido más débil:

$$\begin{aligned} 10^{-4.8} &= \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \\ &= \frac{[\text{H}^+](4.5 \times 10^{-3} + [\text{H}^+])}{0.1 - [\text{H}^+]} \approx \\ &\approx \frac{[\text{H}^+](4.5 \times 10^{-3} + [\text{H}^+])}{0.1} \end{aligned}$$

$$[\text{H}^+]_{\text{acético}} = 3.3 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{H}^+]_{\text{total}} = 4.5 \times 10^{-3} + 3.3 \times 10^{-4} = 4.8 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 2.3$$

Las concentraciones de especies en el equilibrio son:

$$[\text{HCOO}^-] = 4.0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{HCOOH}] = 0.1 - 4.0 \times 10^{-3} \text{ M} = 0.096 \text{ M}$$

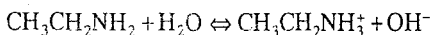
$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = 3.3 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.1 - 3.3 \times 10^{-4} \text{ M} \approx 0.1 \text{ M}$$

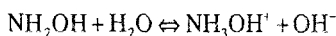
d) 50 ml $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ 0.2 M + 50 ml NH_2OH 0.2 M

Son bases débiles en concentración:

$$C_i = \frac{50 \times 0.2}{100} = 0.1 \text{ M}$$



$$pK_b = 14 - 10.6 = 3.4$$



$$pK_b = 14 - 6.0 = 8.0$$

La hidroxilamina es mucho más débil que la etilamina, de modo que el pH vendrá dado mayoritariamente por la primera reacción. Planteamos la ecuación de su constante de equilibrio:

$$10^{-3.4} = \frac{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{0.1 - [\text{OH}^-]}$$

$$[\text{OH}^-]_{\text{etilamina}} = 6.1 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Para la hidroxilamina, teniendo en cuenta el efecto de ion común y llamando $[\text{OH}^-]$ a la concentración de anión hidróxido aportado por la base débil:

$$\begin{aligned} 10^{-8.0} &= \frac{[\text{NH}_3\text{OH}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_2\text{OH}]} = \\ &= \frac{[\text{OH}^-]([\text{OH}^-] + 6.1 \times 10^{-3})}{0.1 - [\text{OH}^-]} \approx \\ &\approx \frac{6.1 \times 10^{-3}[\text{OH}^-]}{0.1} \\ [\text{OH}^-]_{\text{hidroxilamina}} &= 1.6 \times 10^{-7} \text{ M} \end{aligned}$$

Esta última concentración de OH^- es despreciable frente a la primera. Por tanto:

$$p\text{OH} = -\log(6.1 \times 10^{-3}) = 2.2 \quad p\text{H} = 11.8$$

Las concentraciones de las demás especies son:

$$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3^+] = 6.1 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2] = 0.1 - 6.1 \times 10^{-3} = 0.094 \text{ M}$$

$$[\text{NH}_3\text{OH}^+] = 1.6 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$[\text{NH}_2\text{OH}] \approx 0.1 \text{ M}$$

Disoluciones reguladoras

Ejemplo 2.13. Se dispone de las siguientes disoluciones: a) ácido acético 0.01 M + acetato sódico 0.01 M; b) ácido acético 0.10 M + acetato sódico 0.10 M; c) ácido acético 0.19 M + acetato sódico 0.01 M y d) ácido acético 0.01 M + acetato sódico 0.19 M. Calcular el pH de cada una de ellas, su capacidad reguladora y el pH resultante de añadir 1 mmol de ácido clorhídrico a un litro de las mismas.

Solución:

Se trata en todos los casos de disoluciones reguladoras formadas por un ácido débil y su base conjugada. El valor del pH se determina a partir de la ecuación:

$$p\text{H} = pK_a + \log \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

En los apartados a) y b) las disoluciones contienen la misma concentración moderada de ácido acético y acetato sódico. Por tanto:

$$p\text{H} = pK_a = 4.8$$

La capacidad reguladora de estas disoluciones será diferente, ya que no contienen la misma concentración total. Así:

$$a) C_{\text{total}} = [\text{HAc}] + [\text{Ac}^-] = 0.02 \text{ M}$$

$$\frac{\beta}{2.303} = \frac{0.02}{4}; \beta = 0.0115$$

$$b) C_{\text{total}} = [\text{HAc}] + [\text{Ac}^-] = 0.2 \text{ M}$$

$$\frac{\beta}{2.303} = \frac{0.2}{4}; \beta = 0.115$$

Al añadir 1 mmol de HCl a cada disolución se neutralizará la misma cantidad de acetato, por lo que el pH final será ligeramente más ácido. Así, los pH finales son:

$$a) \text{pH} = 4.8 + \log \frac{0.009}{0.011} = 4.71$$

$$\Delta\text{pH} = -0.09 \text{ unidades}$$

$$b) \text{pH} = 4.8 + \log \frac{0.099}{0.101} = 4.79$$

$$\Delta\text{pH} = -0.01 \text{ unidades}$$

Y también:

$$a) \Delta\text{pH} = -\frac{0.001}{0.0115} = -0.09 \text{ unidades}$$

$$b) \Delta\text{pH} = -\frac{0.001}{0.115} = -0.01 \text{ unidades}$$

Las otras dos disoluciones propuestas contienen concentraciones diferentes de ácido acético y acetato. En ellas se cumple:

$$c) \text{pH} = 4.8 + \log \frac{0.01}{0.19} = 3.5$$

$$d) \text{pH} = 4.8 + \log \frac{0.19}{0.01} = 6.1$$

La capacidad reguladora de las dos disoluciones será la misma:

$$\frac{\beta}{2.303} = \frac{0.01 \times 0.19}{0.01 + 0.19}; \beta = 0.022$$

Al añadir 1 mmol de HCl a cada disolución, se neutralizará la misma cantidad de acetato, obteniéndose los siguientes valores de pH final:

$$c) \text{pH} = 4.8 + \log \frac{0.009}{0.191} = 3.47$$

$$\Delta\text{pH} = -0.03 \text{ unidades}$$

$$d) \text{pH} = 4.8 + \log \frac{0.189}{0.011} = 6.03$$

$$\Delta\text{pH} = -0.07 \text{ unidades}$$

Ejemplo 2.14. ¿Cuánto vale la capacidad reguladora de una disolución de NaOH 0.1 M? ¿Qué variación de pH provoca la adición de 20 mmol de HCl a 1 litro de dicha disolución?

Solución:

La capacidad reguladora de una disolución de una base fuerte se calcula a partir de su concentración:

$$\frac{\beta}{2.303} = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = [\text{OH}^-]; \beta = 0.230$$

El pH de la disolución inicial es:

$$\text{pH} = pK_w - \text{pOH} = 14 - 1 = 13$$

En un litro de disolución hay 0.1 mol de NaOH. Al añadir 20 mmol de HCl se habrá neutralizado la misma cantidad de base, por lo que

la disolución resultante contendrá $0.1 - 0.02 = 0.08$ mol de OH^- por litro. El pH final será:

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \text{pOH} = 14 + \log 0.08 = 12.9$$

por lo que: $\Delta\text{pH} = -0.1$ unidades

Ejemplo 2.15. Suponiendo que se dispone de todos los reactivos necesarios, indicar de qué formas distintas puede prepararse un litro de disolución reguladora $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$ de pH 7.2 y concentración total 0.1 M.

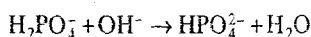
Solución:

a) Teniendo en cuenta los valores de las constantes sucesivas de disociación del ácido fosfórico: $\text{p}K_1 = 2.1$; $\text{p}K_2 = 7.2$ y $\text{p}K_3 = 12.3$, para obtener la disolución reguladora que se pide, en concentración 0.1 M, deberá cumplirse:

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{HPO}_4^{2-}] = \frac{0.1}{2} = 0.05 \text{ M}$$

La disolución reguladora puede prepararse mezclando 500 ml de una disolución 0.1 M de NaH_2PO_4 con 500 ml de otra disolución de Na_2HPO_4 0.1 M.

b) Puede partirse de una disolución de la forma ácida del regulador y neutralizar parcialmente empleando una disolución básica. Así, partiendo de 500 ml de NaH_2PO_4 0.2 M se tiene: $500 \times 0.2 = 100$ mmol de NaH_2PO_4 en la disolución inicial. Para que la disolución final contenga la misma concentración de las formas ácida y básica del regulador será necesario neutralizar la mitad de la cantidad calculada según la reacción:



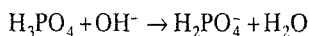
Por tanto, habrá que añadir $100 \text{ mmol}/2 = 50$ mmol de NaOH, de modo que quedarán 50 mmol de H_2PO_4^- sin neutralizar y se habrán for-

mado 50 mmol de HPO_4^{2-} . Si se emplea una disolución de NaOH 0.2 M, el volumen necesario será:

$$\frac{50 \text{ mmol}}{0.2 \text{ mmol ml}^{-1}} = 250 \text{ ml}$$

Finalmente, la disolución se enrasa a 1 l con agua.

c) También se puede partir de una disolución de ácido fosfórico que se neutraliza convenientemente con otra disolución alcalina. Empleando 500 ml de una disolución de H_3PO_4 0.2 M, primero se neutraliza completamente el ácido en su primer protón, según la reacción:

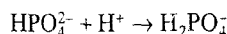


Para ello es necesario añadir: $500 \times 0.2 = 100$ mmol de NaOH. A continuación debe procederse como en el caso anterior. Si se utiliza una disolución de hidróxido sódico 0.5 M, al final se habrá añadido un volumen de NaOH que será:

$$V = \frac{100 + 50}{0.5} = 300 \text{ ml}$$

Finalmente, al igual que en el apartado anterior, la disolución se lleva a un litro con agua.

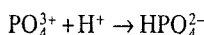
d) De manera equivalente a lo considerado en el apartado b), puede partirse de una disolución de la forma básica del regulador, que deberá neutralizarse parcialmente empleando una disolución ácida, por ejemplo de ácido clorhídrico. Así, partiendo de 500 ml de Na_2HPO_4 0.2 M será necesario neutralizar según la reacción:



Por tanto, habrá que añadir 50 mmol de HCl, de modo que quedarán 50 mmol de HPO_4^{2-} sin

neutralizar y se habrán formado 50 mmol de H_2PO_4^- . Si se emplea una disolución de HCl 0.2 M, el volumen necesario será, como antes, de 250 ml, enrasando finalmente a 1 l con agua.

e) Por último, de forma análoga a la descrita en el apartado c), se puede partir de una disolución de fosfato trisódico, que se neutraliza convenientemente con ácido clorhídrico. Se emplearían 500 ml de una disolución de Na_3PO_4 0.2 M. Primero se neutraliza la base, según la reacción:



Para ello es necesario añadir $500 \times 0.2 = 100$ mmol de HCl. A continuación debe procederse como en el caso anterior. Si se utiliza una disolución de HCl 0.5 M, al final se habrá añadido un volumen:

$$V = \frac{100 + 50}{0.5} = 300 \text{ ml}$$

Finalmente, la disolución se lleva a un litro con agua.

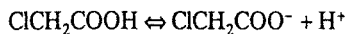
Ejemplo 2.16. Se tienen 23.6 g de ácido cloroacético en un litro de agua. Calcular: a) ¿Cuántos mililitros de NaOH 2M habrá que añadir para obtener una disolución de máxima capacidad reguladora? b) ¿Cuántos gramos de NaOH harán falta para obtener, a partir de la disolución inicial, otra de pH 2.0?

Solución:

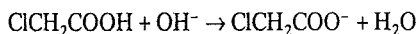
a) Con el peso molecular del ácido cloroacético (ClCH_2COOH), $P_m = 94.45$, se calcula el número de moles:

$$\frac{23.6}{94.45} = 0.25 \text{ mol}$$

Se dispone, por tanto, de un litro de disolución de ácido cloroacético en concentración 0.25 mol/l. Este ácido débil se disocia según el equilibrio:



Al añadir NaOH tendrá lugar la reacción:



Para obtener una disolución de máxima capacidad reguladora habrá que añadir disolución de NaOH 2 M hasta que: $\text{pH} = \text{p}K_a = 2.9$.

En esas condiciones, la disolución contendrá una concentración de ácido cloroacético igual a la de su base conjugada, cumpliéndose que:

$$[\text{ClCH}_2\text{COOH}] = [\text{ClCH}_2\text{COO}^-] = \frac{C_i}{2}$$

Es decir, se debe neutralizar la mitad de la cantidad de ácido presente en la disolución inicial. Como todo el cloroacetato formado equivale al hidróxido sódico añadido, se tiene:

$$\text{mmol OH}^- = \text{mmol ClCH}_2\text{COO}^-$$

$$V_{\text{NaOH}} \cdot 2 = \frac{0.25 \cdot 10^3}{2} \quad V_{\text{NaOH}} = 62.5 \text{ ml}$$

La disolución resultante tendrá un volumen final de 1062.5 ml, y las concentraciones de ácido cloroacético y de anión cloroacetato serán:

$$[\text{ClCH}_2\text{COOH}] = [\text{ClCH}_2\text{COO}^-] = \frac{0.125}{1.0625} = 0.118 \text{ mol l}^{-1}$$

b) Para obtener una disolución de pH 2.0 a partir de la disolución inicial deberá neutralizarse una parte del ácido cloroacético, de forma que se cumpla el balance:

$$C_i = 0.25 \text{ M} = [\text{ClCH}_2\text{COOH}] + [\text{ClCH}_2\text{COO}^-]$$

y la ecuación:

$$2.0 = 2.9 + \log \frac{[\text{ClCH}_2\text{COO}^-]}{[\text{ClCH}_2\text{COOH}]}$$

que puede escribirse como:

$$10^{-0.9} = \frac{[\text{ClCH}_2\text{COO}^-]}{[\text{ClCH}_2\text{COOH}]}$$

Resolviendo el sistema de dos ecuaciones se obtiene:

$$[\text{ClCH}_2\text{COO}^-] = 0.028 \text{ M}$$

$$[\text{ClCH}_2\text{COOH}] = 0.222 \text{ M}$$

Al igual que antes, todo el anión formado equivale a la base añadida, por lo que habrá que añadir 0.028 mol de NaOH por litro de disolución. Así:

$$0.028 = \frac{g\text{NaOH}}{P_m}; \quad 0.028 \times 40 = 1.12 \text{ g Na OH}$$

Ejemplo 2.17. Calcular la capacidad reguladora de las disoluciones resultantes del ejercicio anterior así como la variación de pH que experimentarán si se adicionan 0.01 moles de NaOH a cada una de ellas.

Solución:

Como se trata de disoluciones reguladoras de pH formadas por una mezcla de ácido débil y su base conjugada, la ecuación utilizada para calcular la capacidad reguladora es:

$$\frac{\beta}{2.303} = \frac{C_t K_a [\text{H}^+]}{(K_a + [\text{H}^+])^2} = \frac{[\text{HA}][\text{A}^-]}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]}$$

La disolución de pH 2.9 es la de capacidad reguladora máxima, ya que a ese pH las con-

centraciones de ácido y de base conjugada son iguales:

$$[\text{HA}] = [\text{A}^-] = \frac{C_t}{2}$$

De este modo, teniendo en cuenta la concentración total en la disolución final:

$$C_t = 2 \times 0.118 = 2.236 \text{ M}$$

se calcula:

$$\frac{\beta_{\text{máx}}}{2.303} = \frac{C_t}{4} = \frac{0.236}{4} = 0.059; \quad \beta_{\text{máx}} = 0.136$$

Cuando se añaden 0.01 moles de NaOH a esta disolución se neutraliza la misma cantidad de ácido cloroacético, formándose 0.01 moles de anión cloroacetato. La disolución resultante contiene, por tanto:

$$\begin{aligned} 0.125 + 0.01 &= 0.135 \text{ mol ClCH}_2\text{COO}^- \\ 0.125 - 0.01 &= 0.115 \text{ mol ClCH}_2\text{COOH} \end{aligned}$$

No es necesario calcular las concentraciones, ya que el volumen de la disolución es el mismo, y el pH se calcula según:

$$\text{pH} = 2.9 + \log \frac{0.135}{0.115} = 2.97 \approx 3.0$$

De modo que se ha producido una variación de pH:

$$\Delta\text{pH} = 2.97 - 2.9 = 0.07 \approx 0.1 \text{ unidades}$$

Otra forma de calcular dicho incremento consiste en utilizar la ecuación:

$$\Delta\text{pH} = \frac{\text{mmol NaOH}}{\beta} = \frac{0.01}{0.136} = 0.07 \approx 0.1 \text{ unidades}$$

Pero esta ecuación sólo es válida si se añaden cantidades muy pequeñas de ácido o de base, de modo que el pH varíe muy poco.

Para la disolución de pH 2.0:

$$\frac{\beta}{2.303} = \frac{0.25 \times 10^{-2.9} \times 10^{-2}}{(10^{-2.9} + 10^{-2})^2} = 0.025 ; \beta = 0.057$$

La capacidad reguladora es menor, ya que el valor de pH es algo inferior al pK_a y la disolución contiene concentraciones distintas de ácido cloroacético y cloroacetato.

Al añadir 0.01 mol de NaOH se neutralizará la misma cantidad de ácido y la disolución final contendrá:

$$\begin{aligned} 0.028 + 0.01 &= 0.038 \text{ mol ClCH}_2\text{COO}^- \\ 0.222 - 0.01 &= 0.212 \text{ mol ClCH}_2\text{COOH} \end{aligned}$$

El pH de esta disolución será:

$$\text{pH} = 2.9 + \log \frac{0.038}{0.212} = 2.15 \approx 2.1$$

Con lo que:

$$\Delta\text{pH} = 2.15 - 2.0 = 0.15 \approx 0.2 \text{ unidades}$$

O, también:

$$\Delta\text{pH} = \frac{\text{mmol NaOH}}{\beta} = \frac{0.01}{0.057} = 0.17 \approx 0.2 \text{ unidades}$$

Ejemplo 2.18. De las siguientes bases: amoníaco, anilina y piridina, escoger la más apropiada para preparar una disolución reguladora de pH 9.0.

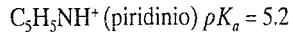
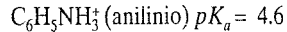
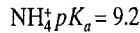
- a) Si se parte de una disolución 0.1 M de la base escogida, calcular qué cantidad de HCl 0.100 M o de NaOH 0.100 M será necesario añadir para obtener un litro de

dicha disolución reguladora en concentración 0.050 M.

- b) ¿Cuántos mmol de ácido o de base fuerte por cada 100 ml de disolución reguladora serían necesarios para variar su pH una unidad?

Solución:

- a) Las constantes de disociación de los ácidos conjugados de cada una de las bases propuestas son:



Estos valores indican que el amoníaco es la base más adecuada, ya que su pK_a es el más próximo al pH que se desea regular. Por tanto, la capacidad reguladora de la disolución formada será la más alta.

Para calcular las concentraciones de NH_3 y de NH_4^+ que deben existir en la disolución reguladora de pH 9.0 se plantea:

$$9.0 = 9.2 + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} ; -0.2 = \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$10^{-0.2} = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} ; [\text{NH}_3] = 0.63 [\text{NH}_4^+]$$

Además:

$$C_{\text{total}} = 0.05 \text{ M} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]$$

Por lo que:

$$[\text{NH}_3] = 0.019 \text{ M} ; [\text{NH}_4^+] = 0.031 \text{ M}$$

Así, en un litro de disolución reguladora debe haber 19 mmol de NH_3 y 31 mmol de NH_4^+ . Para prepararla deben tomarse 500 ml de la disolución amoniacal 0.1 M y añadir 31 mmol de HCl

para que se forme la misma cantidad de ion amonio. Finalmente, la disolución se diluye a 1 litro con agua desionizada. Como la disolución de HCl es 0.100 M, hay que añadir 310 ml.

b) Si el pH disminuye en una unidad, se plantea:

$$8.0 = 9.2 + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}; \quad -1.2 = \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]};$$

$$10^{-1.2} = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}; \quad [\text{NH}_3] = 0.063 [\text{NH}_4^+]$$

$$C_{\text{total}} = 0.05 \text{ M} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]$$

De donde:

$$[\text{NH}_3] = 0.003 \text{ M}; \quad [\text{NH}_4^+] = 0.047 \text{ M}$$

Si se parte de la disolución reguladora de pH 9.0, para que queden estas concentraciones en la disolución final será necesario añadir: $4.7 \pm 3.1 = 1.6$ mmol de ácido, es decir, 16 ml de la disolución de HCl 0.1 M por litro de regulador, o 1.6 ml por cada 100 ml.

Si el pH aumenta en una unidad, se plantea:

$$10.0 = 9.2 + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}; \quad 0.8 = \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}$$

$$10^{0.8} = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]}; \quad [\text{NH}_3] = 6.3 [\text{NH}_4^+]$$

$$C_{\text{total}} = 0.05 \text{ M} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]$$

De donde:

$$[\text{NH}_3] = 0.043 \text{ M}; \quad [\text{NH}_4^+] = 0.007 \text{ M}$$

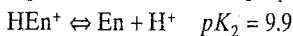
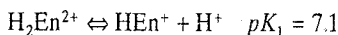
Si se parte de la disolución reguladora de pH 9.0, para que queden estas concentraciones en la disolución final será necesario añadir:

$4.3 - 1.9 = 2.4$ mmol de base, es decir, 24 ml de la disolución de NaOH 0.1 M por litro de regulador, o 2.4 ml por cada 100 ml.

Ejemplo 2.19. a) ¿Qué cantidad de etilendiamina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), en gramos, se deberá añadir a 200 mmol de HCl para obtener un litro de disolución reguladora de pH 10.5? b) ¿Qué cantidad, en moles de ácido o de base admiten 100 ml de esta disolución para que su pH varíe como máximo ± 0.1 unidades?

Solución:

a) Las constantes de disociación ácida del sistema de la etilendiamina son:



por lo que a pH 10.5 se tendrá el regulador HEN^+ / En , cumpliéndose:

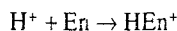
$$10.5 = 9.9 + \log \frac{[\text{En}]}{[\text{HEN}^+]}$$

de donde:

$$0.6 = \log \frac{[\text{En}]}{[\text{HEN}^+]}; \quad 10^{0.6} = \frac{[\text{En}]}{[\text{HEN}^+]};$$

$$[\text{En}] = 4.0 [\text{HEN}^+]$$

Al añadir etilendiamina a 200 mmol de HCl se producirá la reacción:



Primero se neutralizarán los 200 mmol de HCl, formándose 200 mmol de HEN^+ . Si se sigue añadiendo etilendiamina a la disolución, se obtendrá la mezcla deseada. La relación de con-

centraciones calculada anteriormente para las dos especies de la etilendiamina puede expresarse en número de moles, ya que el volumen de la disolución final es el mismo. Entonces, deberá cumplirse:

$$\begin{aligned} \text{mmol En} &= 4 \cdot \text{mmol HE}n^+ \\ \text{mmol En} &= 4 \cdot 200 = 800 \\ \text{mmol En (totales)} &= 200 + 800 = 1000 \end{aligned}$$

Luego habrá que añadir 1 mol de etilendiamina, diluyendo posteriormente a un litro de disolución. Como el peso molecular es 60.0, la masa de etilendiamina correspondiente es de 60.0 g.

b) Cuando se añada una pequeña cantidad de base a esta disolución se producirá un ligero aumento de pH. Para que la variación sea como máximo de +0.1 unidades de pH, la disolución final deberá poseer pH = 10.6, cumpliéndose:

$$\begin{aligned} \text{pH} = 10.6 &= 9.9 + \log \frac{[\text{En}]}{[\text{HE}n^+]} \\ 0.7 &= \log \frac{[\text{En}]}{[\text{HE}n^+]} ; 10^{0.7} = \frac{[\text{En}]}{[\text{HE}n^+]} \\ [\text{En}] &= 5.0 [\text{HE}n^+] \end{aligned}$$

Como la concentración total de etilendiamina es:

$$C_{\text{total}} = [\text{HE}n^+] + [\text{En}] = 1 \text{ M}$$

resolviendo el sistema se obtiene:

$$[\text{HE}n^+] = 0.17 \text{ M} ; [\text{En}] = 0.83 \text{ M}$$

En relación a la disolución inicial, ésta contiene 0.03 moles más de especie disociada. Como éstos se han formado a expensas de la base añadida, la cantidad de base que admite dicha disolución será de 30 mmol por litro, es decir, de 3.0 mmol por cada 100 ml.

Cuando se añada una pequeña cantidad de ácido a esta disolución se producirá una ligera disminución de pH. Para que la variación sea como máximo de -0.1 unidades de pH, la disolución final deberá poseer pH = 10.4, cumpliéndose:

$$\begin{aligned} \text{pH} = 10.4 &= 9.9 + \log \frac{[\text{En}]}{[\text{HE}n^+]} \\ 0.5 &= \log \frac{[\text{En}]}{[\text{HE}n^+]} ; 10^{0.5} = \frac{[\text{En}]}{[\text{HE}n^+]} \\ [\text{En}] &= 3.2 [\text{HE}n^+] \end{aligned}$$

Como la concentración total de etilendiamina es:

$$C_{\text{total}} = [\text{HE}n^+] + [\text{En}] = 1 \text{ M}$$

resolviendo el sistema se obtiene:

$$[\text{HE}n^+] = 0.24 \text{ M} ; [\text{En}] = 0.76 \text{ M}$$

En relación a la disolución inicial, ésta contiene 0.04 moles más de especie protonada. Como éstos se han formado a expensas del ácido añadido, la cantidad de ácido que admite dicha disolución será de 40 mmol por litro, es decir, de 4.0 mmol por cada 100 ml.

Mezclas de ácidos con bases: neutralización

Ejemplo 2.20. Se disuelven 520.0 mg de arseniato sódico en agua y la disolución se lleva a pH 7.0. Calcular qué volumen de hidróxido sódico 1 M será necesario añadir para preparar, a partir de la anterior, 250 ml de una disolución de pH 11.5.

Solución:

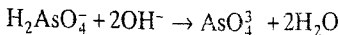
Teniendo en cuenta las constantes de disociación sucesiva del ácido arsénico: $pK_1 = 2.2$; $pK_2 = 7.0$; $pK_3 = 11.5$, se deduce que la disolución inicial,

a pH 7.0, contiene una mezcla equimolar de las especies H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-} . Para alcanzar el pH final, 11.5, deberá formarse una nueva mezcla equimolar de las especies HAsO_4^{2-} y AsO_4^{3-} , para lo que será necesario añadir una cantidad de NaOH equivalente a la de las especies neutralizadas.

Se calcula primero la cantidad de arseniato sódico en mmol, con el peso molecular de la sal Na_3AsO_4 , $P_m = 207.9$:

$$\frac{520.0}{207.9} = 2.50 \text{ mmol Na}_3\text{AsO}_4$$

A pH 7.0, la disolución contendrá 1.25 mmol de H_2AsO_4^- y 1.25 mmol de HAsO_4^{2-} . Para llegar a formar una disolución que contenga 1.25 mmol de HAsO_4^{2-} y 1.25 mmol de AsO_4^{3-} , será necesario neutralizar los dos protones del H_2AsO_4^- , según la reacción:



por lo que:

$$\begin{aligned} \text{mmol NaOH} &= 2 \times \text{mmol H}_2\text{AsO}_4^- = \\ &= 2 \times 1.25 = 2.50 \text{ mmol} \end{aligned}$$

Como se dispone de una disolución de NaOH 1 M, habrá que añadir:

$$V = \frac{2.50 \text{ mmol}}{1 \text{ mmol/ml}} = 2.50 \text{ ml}$$

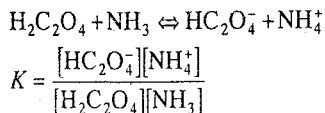
Después de añadir este volumen, la disolución se llevaría a 250 ml, enrasando con agua.

Ejemplo 2.21. 10 ml de una disolución de ácido oxálico 0.01 M se tratan con amoníaco hasta alcanzar un pH de 4.3. Si el volumen de la disolución final resultó ser de 23 ml, calcular: a) la concentración de la disolución de amoníaco empleada; b) la concentración de todas las especies en equilibrio en dicha disolución.

Solución:

Las constantes de disociación del ácido oxálico son: $pK_1 = 1.3$ y $pK_2 = 4.3$. Por tanto, a pH 4.3, las especies presentes en la disolución serán HC_2O_4^- y $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, siendo ambas de la misma concentración. A esta situación se llega por neutralización de una disolución de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0.01 M con amoníaco.

Primero se comprueba la cuantitatividad de esta reacción:



Para calcular la constante en función de datos conocidos, se multiplica y divide la expresión anterior por $[\text{H}^+]$, quedando:

$$K = \frac{K_2(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{K_a(\text{NH}_4^+)} = \frac{10^{-1.3}}{10^{-9.2}} = 10^{7.9}$$

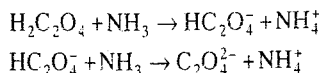
El resultado obtenido indica que la reacción es cuantitativa, ya que $k_{eq} \geq 10^4$.

Calculando de forma análoga la constante de la reacción de neutralización siguiente: $\text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{NH}_4^+$, se obtiene: $K = 10^{4.9}$, lo que indica que esta reacción también está desplazada.

a) Se calculan los mmoles de ácido oxálico:

$$10 \times 0.01 = 0.10 \text{ mmol H}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

Para conseguir la composición de la disolución final habrá que neutralizar el ácido de acuerdo con el esquema:



En la primera reacción se neutraliza todo el ácido presente en su primer protón, luego:

$$\text{mmol NH}_3 = \text{mmol H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 0.10 \text{ mmol}$$

A continuación debe neutralizarse la mitad del hidrógeno oxalato formado en la reacción anterior, por lo que en esta segunda etapa serán necesarios:

$$\text{mmol NH}_3 = \frac{1}{2} \text{mmol H}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 0.05 \text{ mmol}$$

Por tanto, en total se añaden 0.15 mmol de NH_3 . Como el volumen de disolución de amoníaco es: $V = 23 - 10 = 13 \text{ ml}$, la concentración resulta:

$$M = \frac{0.15 \text{ mmol}}{13 \text{ ml}} = 0.012 \text{ mol/l}$$

b) En la disolución final se tiene:

$$[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{0.05 \text{ mmol}}{23 \text{ ml}} = 2.2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

La concentración de ácido oxálico puede calcularse a partir de la expresión de K_1 :

$$10^{-1.3} = \frac{[\text{HC}_2\text{O}_4^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} = \frac{2.2 \times 10^{-3} \times 10^{-4.3}}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]}$$

$$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 2.2 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Este mismo resultado puede obtenerse aplicando la ecuación general para:

$$[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4], \text{ con: } C_i = \frac{10 \text{ ml} \times 0.01 \text{ M}}{23 \text{ ml}} = 4.3 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{Además: } [\text{NH}_4^+] = \frac{0.15 \text{ mmol}}{23 \text{ ml}} = 6.5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$10^{-9.2} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{NH}_3]10^{-4.3}}{6.5 \times 10^{-3}}$$

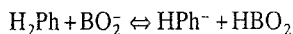
$$[\text{NH}_3] = 8.2 \times 10^{-8} \text{ M}$$

Ejemplo 2.22. Se mezclan distintas alícuotas de 50.0 ml de una disolución de ácido ftálico 0.01 M con los siguientes volúmenes de una disolución de borato sódico 0.005 M: a) 50.0 ml; b) 100.0 ml y c) 200.0 ml. Calcular en cada caso las concentraciones de las especies predominantes.

Solución:

Se proponen distintas mezclas de un ácido débil (el ácido ftálico, con $pK_1 = 2.9$; $pK_2 = 5.4$), con una base débil (el anión borato, con $pK_b = 14 - 9.2 = 4.8$). En dichas mezclas ambas especies reaccionarán entre sí, obteniéndose disoluciones de distinta composición según las concentraciones relativas del ácido y la base.

La reacción de neutralización es:



con una constante de equilibrio:

$$K = \frac{[\text{HPh}^-][\text{HBO}_2]}{[\text{H}_2\text{Ph}][\text{BO}_2^-]}$$

Para calcular dicha constante, se multiplica y divide la expresión anterior por $[\text{H}^+]$, quedando:

$$K = \frac{10^{-2.9}}{10^{-9.2}} = 10^{6.3}$$

Este resultado indica que la reacción de neutralización es muy favorable.

La siguiente reacción sería:

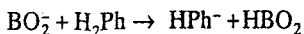


con:

$$K = \frac{[\text{Ph}^{2-}][\text{HBO}_2]}{[\text{HPh}^-][\text{BO}_2^-]} = \frac{10^{-5.4}}{10^{-9.2}} = 10^{3.8}$$

que es prácticamente cuantitativa.

a) Reacción:



Inicialmente la disolución contiene $50.0 \times 0.01 = 0.50$ mmol de H_2Ph mezclados con $50.0 \times 0.005 = 0.25$ de BO_2^- . Al reaccionar entre sí quedarán $50.0 - 0.25 = 0.25$ mmol de H_2Ph junto a 0.25 mmol de HBO_2 y 0.25 mmol de HPh^- . La disolución final contiene, por tanto, una disolución reguladora $\text{H}_2\text{Ph} / \text{HPh}^-$, ambas especies en concentración:

$$\frac{0.25 \text{ mmol}}{100 \text{ ml}} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Para calcular el pH debe emplearse la ecuación general, ya que el ácido ftálico está bastante disociado:

$$[\text{H}^+] = 10^{-2.9} \frac{2.5 \times 10^{-3} - [\text{H}^+]}{2.5 \times 10^{-3} + [\text{H}^+]} \quad ; \quad \text{pH} = 3.2$$

b) La reacción de neutralización es la misma que en el apartado anterior. Inicialmente la disolución contiene $50.0 \times 0.01 = 0.50$ mmol de H_2Ph mezclados con $100.0 \times 0.005 = 0.50$ mmol de BO_2^- . Al reaccionar entre sí se formarán 0.50 mmol de HBO_2 y 0.50 mmol de HPh^- . La disolución final contiene, por tanto, una mezcla de un ácido muy débil y un anfótero, ambas especies en concentración:

$$\frac{0.5 \text{ mmol}}{150 \text{ ml}} = 3.3 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Para calcular el pH se considera primero la concentración de protones aportada por el anfótero, que es mucho más débil como base que como ácido. Con la ecuación:

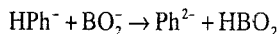
$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{3.3 \times 10^{-3} \times 10^{-2.9} \times 10^{-5.4} + 10^{-14} \times 10^{-2.9}}{3.3 \times 10^{-3} + 10^{-2.9}}} = 6.0 \times 10^{-5} \text{ M} \quad ; \quad \text{pH} = 4.2$$

A continuación se comprueba que la concentración de protones aportada por el ácido bórico es despreciable frente a la anterior. Calculándola de forma aproximada:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{10^{-9.2} \times 3.3 \times 10^{-3}} = 1.4 \times 10^{-6} \text{ M}$$

se obtiene una concentración bastante menor, que sería aún más baja si se tuviera en cuenta el efecto de ion común debido a los protones aportados por el anfótero. Por tanto, es despreciable frente a dicha concentración y el pH es el anterior.

c) En este caso, la disolución contiene inicialmente $50.0 \times 0.01 = 0.50$ mmol de H_2Ph mezclados con $200.0 \times 0.005 = 1.0$ mmol de BO_2^- . Al neutralizarse el ácido ftálico en su primer protón, según la reacción anterior, quedarán 0.50 mmol de BO_2^- , formándose 0.50 mmol de HBO_2 y 0.50 mmol de HPh^- . A continuación se dará la reacción:



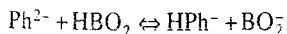
neutralizándose el hidrógeno ftalato, de forma que la disolución final contiene 0.50 mmol de Ph^{2-} y $0.50 + 0.50 = 1.0$ mmol de HBO_2 . Se trata de una mezcla de una base débil, el anión ftalato, en concentración

$$\frac{0.5 \text{ mmol}}{250 \text{ ml}} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

con un ácido muy débil, el bórico, en concentración

$$\frac{1.0 \text{ mmol}}{250 \text{ ml}} = 4.0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Para calcular el pH se tiene en cuenta la reacción de neutralización entre ambas especies, según la reacción inversa a la anterior:



La constante de equilibrio es:

$$K_{eq} = \frac{1}{10^{3.8}} \approx 10^{-3.8} = \frac{[\text{HPh}^-][\text{BO}_2^-]}{[\text{Ph}^2-][\text{HBO}_2]}$$

Sustituyendo las concentraciones:

$$10^{-3.8} = \frac{x^2}{(2.0 \times 10^{-3} - x)(4.0 \times 10^{-3} - x)} \approx \frac{x^2}{2.0 \times 10^{-3} \times 4.0 \times 10^{-3}}$$

De donde:

$$\begin{aligned} x &= [\text{HPh}^-] = [\text{BO}_2^-] = 3.5 \times 10^{-5} \text{ M} \\ [\text{Ph}^2-] &= 2.0 \times 10^{-3} - 3.5 \times 10^{-5} \text{ M} \approx 2.0 \times 10^{-3} \text{ M} \\ [\text{HBO}_2] &= 4.0 \times 10^{-3} - 3.5 \times 10^{-5} \text{ M} \approx 4.0 \times 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$

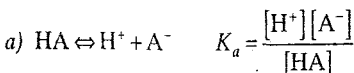
Para calcular el pH puede hacerse uso de cualquiera de los equilibrios que se dan en la disolución. Por ejemplo:

$$10^{-5.4} = \frac{2.0 \times 10^{-3} [\text{H}^+]}{1.0 \times 10^{-5}} \quad ; \quad [\text{H}^+] = 2.0 \times 10^{-8} \text{ M}$$

pH = 7.7

Ejemplo 2.23. Calcular la constante de disociación ácida y la de basicidad en cada caso, si se tiene: a) un ácido HA cuya disolución 0.080 M tiene un pH de 2.6; b) una base B cuya disolución 0.036 M tiene un pH de 10.5. ¿Cuál será la constante del equilibrio establecido por reacción entre ambas especies? ¿Cuál será el pH de la disolución resultante al mezclar 25.0 ml de cada una de ellas?

Solución:



Se trata de un ácido débil en concentración moderada, por lo que:

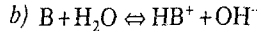
$$[\text{H}^+] = \sqrt{C_i K_a}$$

Como:

$$\text{pH} = 2.6 \quad [\text{H}^+] = 2.5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Sustituyendo:

$$K_a = \frac{(2.5 \times 10^{-3})^2}{0.080} = 7.9 \times 10^{-5} \quad \text{p}K_a = 4.1$$



$$K_b = \frac{[\text{HB}^+][\text{OH}^-]}{[\text{B}]}$$

En este caso: $[\text{OH}^-] = \sqrt{C_i K_b}$

Como:

$$\text{pH} = 10.5 \quad \text{pOH} = 14 - 10.5 = 3.5$$

$$[\text{OH}^-] = 3.2 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Sustituyendo:

$$K_b = \frac{(3.2 \times 10^{-4})^2}{0.036} = 2.8 \times 10^{-6} \quad \text{p}K_b = 5.5$$

La reacción ácido-base que tiene lugar es: $\text{HA} + \text{B} \rightleftharpoons \text{HB}^+ + \text{A}^-$, con:

$$K = \frac{[\text{HB}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{B}]}$$

Multiplicando y dividiendo la expresión de la constante por $[\text{H}^+]$ queda:

$$K = \frac{K_a(\text{HA})}{K_a(\text{HB}^+)} = \frac{10^{-4.1}}{10^{-8.5}} = 10^{4.4}$$

El valor obtenido es bastante elevado, por lo que la reacción está desplazada hacia la formación de productos.

Para calcular el pH de la mezcla se obtienen en primer lugar las cantidades de las especies reaccionantes. Inicialmente se tiene:

$$25.0 \times 0.080 = 2.0 \text{ mmol HA y}$$

$$25.0 \times 0.036 = 0.9 \text{ mmol B}$$

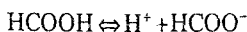
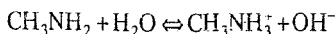
Después de la reacción, la disolución contiene: $2.0 - 0.9 = 1.1$ mmol HA, 0.9 mmol HB^+ y 0.9 mmol A^- en 50 ml. Se trata, por tanto, de una mezcla reguladora HA/ A^- en presencia de un ácido débil (HB^+), por lo que el pH será:

$$\text{pH} = 4.1 + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 4.1 + \log \frac{0.9/50}{1.1/50} = 4.0$$

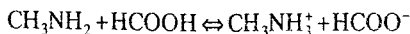
Ejemplo 2.24. Se disuelven 0.62 g de la base metilamina y 0.92 g de ácido fórmico en 100 ml de agua. Calcular el pH de esta disolución así como los de las disoluciones preparadas añadiendo por separado a 50 ml de la misma: a) 0.01 mol de NaOH y b) 0.01 mol de HCl.

Solución:

La metilamina es una base débil, con $\text{p}K_b = 14 - 10.7 = 3.3$ y el ácido fórmico, un ácido débil, con $\text{p}K_a = 3.7$:



Al mezclarlos se producirá una reacción de neutralización entre ambos:



cuya constante es: $K = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{CH}_3\text{NH}_2][\text{HCOOH}]}$

Multiplicando y dividiendo la expresión anterior por $[\text{H}^+]$ queda:

$$K = \frac{K_a(\text{HCOOH})}{K_b(\text{CH}_3\text{NH}_3^+)} = \frac{10^{-3.7}}{10^{-10.7}} = 10^7$$

El alto valor de la constante indica que la reacción es cuantitativa, por lo que puede calcularse la composición de la disolución final a partir de los mmol de las especies reaccionantes.

Teniendo en cuenta las masas moleculares: 31 (CH_3NH_2) y 46 (HCOOH), inicialmente se tienen: $620/31 = 20$ mmol CH_3NH_2 y $920/46 = 20$ mmol HCOOH . Al reaccionar se habrán formado 20 mmol de cada uno de los productos, por lo que la disolución final contiene CH_3NH_3^+ y HCOO^- en concentración: $20/100 = 0.2$ M. Se trata de una mezcla de un ácido muy débil ($\text{p}K_a = 10.7$) y un anión que se comporta como una base muy débil ($\text{p}K_b = 14 - 3.7 = 10.3$). Para calcular el pH se plantea la reacción más favorable, que es la de neutralización, cuya constante es la inversa a la calculada anteriormente:

$$10^{-7} = \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_2][\text{HCOOH}]}{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+][\text{HCOO}^-]} = \frac{x^2}{(0.2-x)^2} \approx \frac{x^2}{0.2^2}$$

$$x = 6.3 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Las concentraciones en el equilibrio son:

$$[\text{CH}_3\text{NH}_3^+] = [\text{HCOO}^-] \approx 0.2 \text{ M y}$$

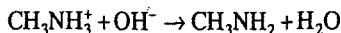
$$[\text{CH}_3\text{NH}_2] = [\text{HCOOH}] = 6.3 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Con ellas puede calcularse el pH de la disolución; por ejemplo:

$$10^{-3.7} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} = \frac{[\text{H}^+] \times 0.2}{6.3 \times 10^{-5}}$$

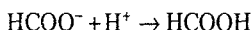
$$[\text{H}^+] = 6.3 \times 10^{-8} \text{ M ; pH} = 7.2$$

a) Al añadir 0.01 mol de NaOH a 50 ml de la disolución anterior se neutraliza el catión metilamonio:



quedando: $20 - 10 = 10$ mmol CH_3NH_3^+ y habiéndose formado 10 mmol CH_3NH_2 . La disolución final contiene un regulador de máxima capacidad reguladora, ya que las concentraciones de ambas especies son la misma, en presencia de anión formiato (base muy débil). Por tanto: $\text{pH} = \text{p}K_a(\text{CH}_3\text{NH}_3^+) = 10.7$.

b) Al añadir 0.01 mol de HCl a 50 ml de la primera disolución anterior se neutraliza el anión formiato:



quedando: $20 - 10 = 10$ mmol HCOO^- y habiéndose formado 10 mmol HCOOH . Al igual que antes, la disolución final contiene un regulador de máxima capacidad reguladora, en presencia de un ácido muy débil (catión metilamonio). Por tanto: $\text{pH} = \text{p}K_a(\text{HCOOH}) = 3.7$.

Curvas de valoración de ácidos y bases monoproticos

Ejemplo 2.25. Se valoran 50.0 ml de NH_3 0.125 M con HCl 0.100 M. Calcular el pH en los puntos de la curva de valoración que corresponden a la adición de: 0; 25.0; 50.0; 62.5; 75.0 y 90.0 ml.

Solución:

La disolución a valorar contiene $50.0 \times 0.125 = 6.25$ mmol de NH_3 .

Reacción de valoración: $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$.

Inicialmente, para $V = 0.0$ ml, el pH de la disolución viene dado por la hidrólisis básica del amoníaco, con $\text{p}K_b = 14 - 9.2 = 4.8$:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{0.125 \times 10^{-4.8}} = 1.4 \times 10^{-3} \text{ M}; \quad \text{pH} = 11.1$$

$V = 25.0$ ml:

La cantidad de HCl añadida es: $25.0 \times 0.100 = 2.50$ mmol, que equivale a la cantidad de NH_4^+ formada. El volumen final es: $V_{\text{final}} = 50 + 25 = 75$ ml.

La cantidad de NH_3 que queda sin valorar es: $6.25 - 2.50 = 3.75$ mmol.

Por lo tanto, la disolución contiene una mezcla reguladora $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$, cuyo pH vendrá dado por:

$$\text{pH} = 9.2 + \log \frac{3.75/75}{2.50/75} = 9.4$$

$V = 50.0$ ml:

Se han añadido 5.00 mmol de HCl, formándose esta misma cantidad de NH_4^+ .

Quedan sin valorar: $6.25 - 5.00 = 1.25$ mmol de NH_3 , en un volumen $V_{\text{final}} = 50 + 50 = 100$ ml.

Por tanto:

$$\text{pH} = 9.2 + \log \frac{1.25/100}{5.00/100} = 8.6$$

$V = 62.5$ ml:

Se han añadido 6.25 mmol de HCl, por lo que se ha neutralizado todo el amoníaco, formándose una cantidad equivalente de NH_4^+ en un volumen: $V_{\text{final}} = 50 + 62.5 = 112.5$ ml. Estamos en el punto de equivalencia, en el que el pH viene dado por la disociación ácida del ion amonio en concentración $C_i = 6.25 / 112.5 = 0.056$ M:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{10^{-9.2} \times 0.056} = 5.9 \times 10^{-6} \text{ M}; \quad \text{pH} = 5.2$$

$V = 75.0$ ml:

Se han añadido 7.50 mmol de HCl, formándose 6.25 mmol de NH_4^+ y quedando un exceso de $7.50 - 6.25 = 1.25$ mmol de H^+ en un volumen $V_{\text{final}} = 75 + 50 = 125$ ml. El pH de la disolución vendrá dado por la concentración de protones en exceso:

$$[\text{H}^+] = \frac{1.25}{125} = 0.01 \text{ M}; \quad \text{pH} = 2.0$$

$V = 90.0$ ml:

Se han añadido 9.00 mmol de HCl, por lo que ahora el exceso de H^+ es: $9.00 - 6.25 = 2.75$ mmol, en un volumen $V_{\text{final}} = 90 + 50 = 140$ ml. Por tanto:

$$pH = -\log \frac{2.75}{140} = 1.7$$

La curva obtenida aparece representada en la figura 2.5.

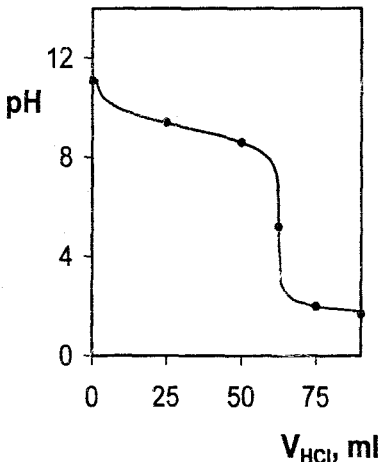
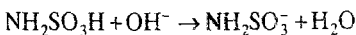


FIGURA 2.5. Curva de valoración de 50.0 ml de amoníaco 0.125 M con HCl 0.100 M.

Ejemplo 2.26. Calcular los puntos más representativos de la curva de valoración de 50.0 ml de ácido sulfámico 0.1 M con NaOH 0.100 M. Escoger un indicador para que el error de la valoración no supere el 0.5%.

Solución:

La reacción de valoración es:



Inicialmente, para $V = 0.0$ ml, el pH de la disolución viene dado por la disociación del

ácido. Como está bastante disociado, siendo $pK_a = 1.0$, se resuelve la ecuación de segundo grado:

$$10^{-1} = \frac{[H^+][NH_2SO_3^-]}{[NH_2SO_3H]} = \frac{[H^+]^2}{0.1 - [H^+]}$$

$$[H^+] = 0.062M \quad ; \quad pH = 1.2$$

Como se tienen $50.0 \times 0.1 =$ mmol de ácido, en el punto de semivaloración se habrán añadido 2.5 mmol de NaOH, es decir: 25 ml de disolución 0.100 M, por lo que el volumen final será $V_{\text{final}} = 50 + 25 = 75$ ml. En este punto se tiene una mezcla equimolar de ácido y base conjugada, pero el pH no puede calcularse con la ecuación simplificada [2.49], debido a la fuerte disociación del ácido sulfámico. Por tanto se utiliza la ecuación general:

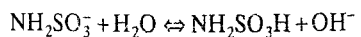
$$[H^+] = K_a \frac{C_a - [H^+] + [OH^-]}{C_b - [OH^-] + [H^+]}$$

aunque simplificando el término en $[OH^-]$, que es despreciable frente a las concentraciones iniciales. De esta forma, como $C_a = C_b = 2.5 / 75 = 0.033$ M queda:

$$[H^+] = 10^{-1} \times \frac{0.033 - [H^+]}{0.033 + [H^+]}$$

$$[H^+] = 0.021 M \quad ; \quad pH = 1.7$$

En el punto de equivalencia se habrán añadido 5.0 mmol de NaOH, es decir: 50.0 ml de disolución 0.100 M, por lo que habrá 50 mmol de anión sulfamato en un volumen $V_{\text{final}} = 50 + 50 = 100$ ml. El pH vendrá dado por la hidrólisis de esta base, cuya concentración es: $5.0 / 100 = 0.050$ M:



Como es una base muy débil, para calcular el pH se utiliza la ecuación general:

$$[\text{OH}^-] = \frac{0.050 \times 10^{-13}}{10^{-13} + [\text{OH}^-]} + \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]} \approx \frac{0.050 \times 10^{-13}}{[\text{OH}^-]} + \frac{10^{-14}}{[\text{OH}^-]}$$

$$[\text{OH}^-] = 1.2 \times 10^{-7} \text{ M}; \text{ pOH} = 6.9; \text{ pH} = 7.1$$

Puede considerarse ahora el punto correspondiente a la adición de 7.5 mmol de NaOH, es decir, 75.0 ml de disolución. El exceso de base añadido es de $7.5 - 5.0 = 2.5$ mmol en un volumen $V_{\text{final}} = 50 + 75 = 125$ ml. Por tanto:

$$[\text{OH}^-] = \frac{2.5}{125} = 0.02 \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 1.7; \text{ pH} = 12.3$$

La curva aparece representada en la figura 2.6.

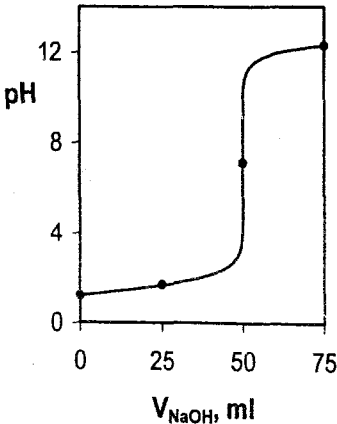


FIGURA 2.6. Curva de valoración de 50.0 ml de ácido sulfámico con NaOH 0.100 M.

De los indicadores que aparecen en el Apéndice 5, el más adecuado es el Azul de bromoti-

mol, cuyo pK_a coincide con el del pH en el punto de equivalencia. Para saber si este indicador cumple el requisito del enunciado, se aplica la ecuación [2.55]:

$$0.5 = \frac{5.0 - n_e}{5.0} \times 100$$

obteniéndose $n_e = 4.975$ mmol y $n_e = 5.025$ mmol, respectivamente, según sea el error por defecto o por exceso. Para calcular el pH en ambos casos, es preciso conocer la composición de las disoluciones correspondientes.

Si se comete un error del 0.5% por exceso, la disolución contiene un exceso de $6.025 - 5.000 = 0.025$ mmol de OH^- . Para alcanzar este punto habría que haber añadido 50.25 ml de valorante, por lo que:

$$[\text{OH}^-] = \frac{0.025}{100.25} = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 3.6; \text{ pH} = 10.4$$

Si se comete un error del 0.5% por defecto, se han valorado 4.975 mmol de ácido y faltan por valorar 0.025 mmol. El volumen final de la disolución será: $V_{\text{final}} = 50 + 49.75 = 99.75$ ml y las concentraciones: $C_a = 0.025 / 99.75 = 2.5 \times 10^{-4}$ M y $C_b = 4.975 / 99.75 = 0.050$ M. El pH se calcula como en el punto de semivaloración:

$$[\text{H}^+] = 10^{-1} \times \frac{2.5 \times 10^{-4} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{0.050 - [\text{OH}^-] + [\text{H}^+]}$$

Despreciando $[\text{OH}^-]$ se obtiene: $\text{pH} = 3.8$.

Los valores de pH de los extremos del intervalo en que se tiene que observar el viraje del indicador para que el error sea como máximo del $\pm 0.5\%$ son 3.8 y 10.4. Como la valoración tiene el sentido de pH ácido a pH básico, pueden escogerse todos los indicadores cuyo extremo básico quede dentro de dicho intervalo de pH, es decir, desde el Amarillo de metilo hasta la Fenolftaleína.

Ejemplo 2.27. Con los siguientes datos, calcular en cada caso la constante de acidez del ácido monoprótico que: a) al valorarlo con NaOH requiere 38.0 ml para alcanzar el punto de equivalencia, y en el que el pH de la disolución obtenida tras la adición de 28.5 ml de valorante es de 4.5; b) da un pH de 4.9 a la disolución, una vez valorado en un 35% en las mismas condiciones; c) una disolución 0.100 M del ácido, valorada con NaOH 0.100 M alcanza su punto de equivalencia a pH 9.15.

Solución:

a) El volumen de 38.0 ml de valorante corresponde a la neutralización del 100% del ácido, es decir, a la fracción $x = 1$, por lo que 28.5 ml de la misma disolución equivaldrán a un porcentaje de:

$$\frac{28.5}{38} \times 100 = 75\% \quad (x = 0.75)$$

En este punto de la curva de valoración, la disolución contiene una mezcla de ácido débil y su base conjugada, en una proporción de 0.25 a 0.75. Así:

$$4.5 = pK_a + \log \frac{0.75}{0.25} \Rightarrow pK_a = 4.0$$

b) Cuando se ha valorado el 35% del ácido, la relación de concentraciones ácido/base conjugada es 0.65/0.35, por lo que:

$$4.9 = pK_a + \log \frac{0.35}{0.65} \Rightarrow pK_a = 5.2$$

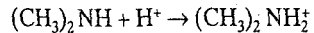
c) En el punto de equivalencia, el pH viene dado por la hidrólisis del anión del ácido débil. Como en ese punto la concentración se ha hecho la mitad de la inicial, se tiene:

$$10^{-4.85} = \sqrt{\frac{0.100}{2} \times \frac{10^{-14}}{K_a}} \Rightarrow pK_a = 5.6$$

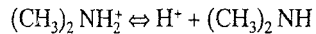
Ejemplo 2.28. Se valoraron 50.0 ml de una disolución de dimetilamina 0.1 M con HCl 0.1250 M, detectándose por error el punto final a un pH de 9.1. ¿Cuál es el pH en el punto de equivalencia teórico? ¿Cuál es el porcentaje de error cometido en el cálculo de la concentración de la muestra?

Solución:

La dimetilamina es una base débil, con $pK_b = 3.2$. La reacción de valoración es:



El pH en el punto de equivalencia es el que proporciona la disociación del ácido:



Para alcanzar este punto habrá que añadir 5.0 mmol de HCl 0.125 M, es decir, un volumen de 40.0 ml, por lo que el volumen final es de 90.0 ml. De este modo, la concentración de ácido será:

$$C_a = \frac{5.0}{90.0} = 0.056 \text{ M}$$

Para calcular el pH:

$$10^{-10.8} = \frac{[\text{H}^+][(\text{CH}_3)_2\text{NH}]}{[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{0.056 - [\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+] = 9.4 \times 10^{-7} \quad ; \quad \text{pH} = 6.0$$

A pH 9.1 la disolución contendrá una mezcla de la base aún por valorar y del ácido conjugado, formado como producto de $pK_a = 14 - 3.2 = 10.8$. Por tanto:

$$9.1 = 10.8 + \log \frac{C_b}{C_a}$$

donde b representa a la dimetilamina y a es el catión dimetilamonio. Como el volumen de la disolución es el mismo para ambas especies, la ecuación anterior se puede escribir:

$$10^{-1.7} = \frac{\text{mmol } b}{\text{mmol } a}$$

Como además, $\text{mmol } a + \text{mmol } b = 5.0$, resolviendo el sistema se obtiene: 4.9 mmol a ($(\text{CH}_3)_2\text{NH}$) y 0.1 mmol b ($(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$).

Este resultado permite calcular el error por defecto cometido en la valoración, que será:

$$\%E_r = \frac{|5.0 - 4.9|}{5.0} \times 100 = 2\%$$

Curvas de valoración de mezclas de ácidos y de bases

Ejemplo 2.29. Calcular los puntos representativos de la curva de valoración de 50.0 ml de una mezcla constituida por ácido clorhídrico 0.1 M y ácido bórico 0.2 M con hidróxido sódico 0.100 M. Elegir un indicador adecuado para cometer un error inferior al 1% en la determinación de HCl.

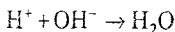
Solución:

Se trata de una mezcla de un ácido fuerte y un ácido muy débil: el pK_a del ácido bórico es 9.2. Debido a esto, no podrá detectarse ningún salto de pH apreciable en la valoración de HBO_2 , pero sí podrá detectarse el punto final para el HCl empleando indicadores ácido-base.

El pH inicial es:

$$\text{pH} = -\log C_{\text{H}^+} = -\log 0.1 = 1.0$$

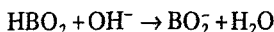
Al añadir NaOH se neutralizará en primer lugar el ácido fuerte:



La disolución contiene $50.0 \times 0.1 = 5.0$ mmol H^+ , por lo que se necesitará añadir 50.0 ml de NaOH 0.100 M para alcanzar el punto de equivalencia del ácido clorhídrico. En este punto, la disolución contiene $50.0 \times 0.2 = 10.0$ mmol HBO_2 en un volumen final de 100 ml, luego la concentración es 0.1 M. Para calcular el pH:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{0.1 \times 10^{-9.2}} = 7.9 \times 10^{-6} \text{ M}; \text{pH} = 5.1$$

A partir de este punto comienza a neutralizarse el ácido bórico. La reacción que se produce es:



Por ejemplo, cuando se añaden 75 ml NaOH, es decir, 7.5 mmol, la disolución contendrá 2.5 mmol BO_2^- y 7.5 mmol HBO_2 , en un volumen final de 125 ml. El pH aproximado será:

$$\text{pH} = 9.2 + \log \frac{2.5/125}{7.5/125} = 8.7$$

El punto de semineutralización se alcanza cuando se añaden 100 ml NaOH, siendo: $\text{pH} = pK_a = 9.2$.

Al añadir 125 ml NaOH, la disolución contiene 7.5 mmol BO_2^- y 2.5 mmol HBO_2 en 175 ml, con lo que:

$$\text{pH} = 9.2 + \log \frac{7.5/175}{2.5/175} = 9.7$$

Cuando se añaden 150 ml de valorante, es decir, 15.0 mmol OH^- , se habrá neutralizado completamente el ácido bórico y la disolución contendrá anión BO_2^- en concentración:

$$\frac{10.0}{200} = 0.05 \text{ M}$$

Como se trata de una base débil, con $pK_b = 14 - 9.2 = 4.8$, el pH puede calcularse a partir de:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{0.05 \times 10^{-4.8}} = 8.9 \times 10^{-4} \text{ M}; \text{pH} = 10.9$$

Pueden considerarse, por último, dos puntos correspondientes a la adición de exceso de valorante. Por ejemplo, al añadir 175 ml de NaOH, sobrarán 2.5 mmol OH^- en un volumen de 225 ml. La concentración de ion hidróxido será:

$$\frac{2.5}{225} = 0.011 \text{ M} \text{ y } \text{pH} = 12.0$$

Finalmente, la adición de 200 ml de NaOH proporciona un $\text{pH} = 12.3$.

En la figura 2.7 se ha representado la curva de valoración obtenida. Puede apreciarse un salto brusco de pH en torno al punto de equivalencia del HCl, sin embargo, para el ácido bórico se obtiene una curva de pendiente muy inclinada, por lo que no será posible detectar con exactitud el punto final de esta valoración.

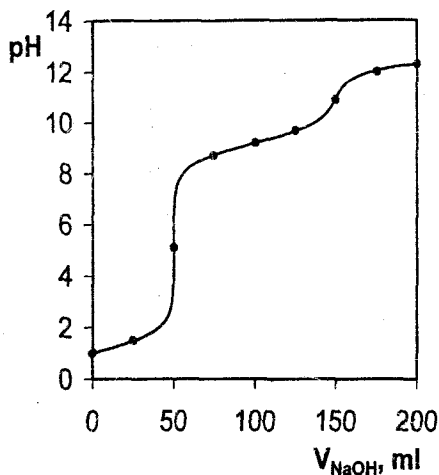


FIGURA 2.7. Curva de valoración de una mezcla de HCl 0.1 M y HBO_2 0.2 M con NaOH 0.100 M.

De los indicadores que aparecen en el Apéndice 5, el más apropiado para detectar el punto final de la valoración del HCl ($\text{pH} = 5.1$) es el Rojo de metilo, con un $\text{p}K_a = 5.0$. Como se desea escoger un indicador que proporcione un error inferior al 1%, se calcula la cantidad en mmol, Δn , valorada por exceso o por defecto que corresponde a dicho error, cuando se detecta el punto final de la valoración:

$$\pm 1 = \frac{\Delta n}{5.0} \times 100$$

siendo $\Delta n = \pm 0.05$ mmol. Este resultado indica que, para estas condiciones, el punto final debe

detectarse cuando se hayan valorado entre 5.05 y 4.95 mmol de HCl.

En el primer caso, se habrá sobrepasado el punto de equivalencia en 0.05 mmol, lo que corresponde a la adición de 50.5 ml de NaOH 0.100 M. La disolución contendrá una mezcla de 0.05 mmol de BO_2^- y 9.95 mmol de HBO_2 en un volumen de 100.5 ml. El pH puede calcularse aproximadamente como:

$$\text{pH} = 9.2 + \log \frac{0.05/100.5}{9.95/100.5} = 6.9$$

En el segundo caso, se habrán añadido 49.5 ml de NaOH 0.100 M. La disolución contiene 0.05 mmol de HCl sin valorar y el pH es:

$$\text{pH} = -\log \frac{0.05}{99.5} = 3.3$$

El indicador escogido debe tener su extremo básico en el intervalo de pH calculado, siendo adecuados desde el Amarillo de metilo hasta el Púrpura de bromocresol.

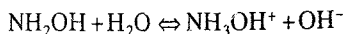
Ejemplo 2.30. Representar la curva de valoración de 50.0 ml de una muestra que contiene cianuro potásico 0.1 M e hidroxilamina 0.1 M con ácido clorhídrico 0.100 M, calculando los puntos: $x = 0; 0.5; 1; 2$ y 2.5.

Solución:

Se trata de dos bases débiles:



$$\text{p}K_b = 4.8$$



$$\text{p}K_b = 8.0$$

Empleando indicadores, únicamente podría detectarse el punto final correspondiente a la

valoración del cianuro, ya que la hidroxilamina es demasiado débil.

$$x = 0$$

El pH inicial de la disolución viene dado por la hidrólisis de la base relativamente más fuerte:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{0.1 \times 10^{-4.8}} = 1.3 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 11.1$$

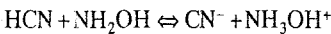
$$x = 0.5$$

Como la disolución inicial contiene 50.0×0.1 mmol CN^- , para alcanzar el punto de semineutralización del cianuro se habrán añadido 2.5 mmol de HCl, es decir: 25.0 ml de disolución 0.100 M. En dicho punto se habrán neutralizado 2.5 mmol de CN^- , formándose una cantidad equivalente de HCN. Por tanto el pH de la disolución es: $\text{pH} = \text{p}K_a = 9.2$.

$$x = 1$$

En el punto de equivalencia de la valoración de CN^- , la disolución contendrá una mezcla de 5.0 mmol HCN y 5.0 mmol NH_2OH . Se habrán añadido 50.0 ml de HCl, por lo que el volumen final será de 100.0 ml.

Como se trata de una mezcla de un ácido débil y una base débil, se dará una reacción de neutralización entre ambas especies:



La constante de equilibrio vendrá dada por la expresión:

$$K = \frac{[\text{CN}^-][\text{NH}_3\text{OH}^+]}{[\text{HCN}][\text{NH}_2\text{OH}]}$$

para calcular su valor se multiplica y divide por $[\text{H}^+]$, quedando la expresión anterior en función de datos conocidos:

$$K = \frac{K_a(\text{HCN})}{K_a(\text{NH}_3\text{OH}^+)} = \frac{10^{-9.2}}{10^{-6}} = 10^{-3.2}$$

A partir de este valor se calculan las concentraciones de todas las especies implicadas, teniendo en cuenta que $C_{\text{HCN}} = C_{\text{NH}_2\text{OH}} = 0.05 \text{ M}$:

$$10^{-3.2} = \frac{x^2}{(C_{\text{HCN}} - x)(C_{\text{NH}_2\text{OH}} - x)} = \frac{x^2}{(0.05 - x)^2} \cong \frac{x^2}{2.5 \times 10^{-3}}$$

$$x = [\text{CN}^-] = [\text{NH}_3\text{OH}^+] = 1.8 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{HCN}] = [\text{NH}_2\text{OH}] \cong 0.05 \text{ M}$$

La disolución final contiene dos mezclas reguladoras: HCN/CN^- y $\text{NH}_3\text{OH}^+/\text{NH}_2\text{OH}$. El pH puede calcularse con cualquiera de las expresiones:

$$\text{pH} = 9.2 + \log \frac{[\text{NH}_2\text{OH}]}{[\text{NH}_3\text{OH}^+]}$$

$$\text{pH} = 6.0 + \log \frac{[\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]}$$

Sustituyendo las concentraciones anteriores se obtiene: $\text{pH} = 7.6$

$$x = 1.5$$

Una vez valorado el cianuro, comenzará a reaccionar la hidroxilamina. Para alcanzar este punto de semivaloración, serán necesarios 7.5 mmol de H^+ , es decir, 75.0 ml de ácido clorhídrico, por lo que el volumen final será de 125 ml. Se habrán formado 2.5 mmol de NH_3OH^+ y la disolución contendrá concentraciones iguales de NH_2OH y NH_3OH^+ por lo que:

$$\text{pH} = \text{p}K_a = 6.0$$

$$x = 2$$

Se ha alcanzado el punto de equivalencia la hidroxilamina. Se habrán formado 5.0 mmol NH_3OH^+ por adición de 100 ml de HCl. La

disolución contiene, por tanto, una concentración 0.033 M de dicho ácido débil. Para calcular el pH:

$$[H^+] = \sqrt{0.033 \times 10^{-6}} = 1.8 \times 10^{-4} \text{ M}; \text{ pH} = 3.7$$

$$x = 2.5$$

Se ha añadido un exceso de 2.5 mmol de ácido clorhídrico, que corresponde a:

$$[H^+] = \frac{2.5}{175} = 0.014 \text{ M}; \text{ pH} = 1.8$$

La curva de valoración aparece representada en la figura 2.8.

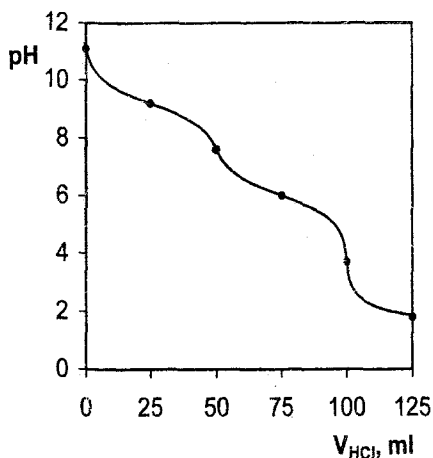


FIGURA 2.8. Curva de valoración de una mezcla de cianuro 0.1 M e hidroxilamina 0.1 M con ácido clorhídrico 0.100 M.

Ejemplo 2.31. Se desean valorar con NaOH 0.200 M 50.0 ml de una mezcla que contiene HA en concentración 0.080 M ($pK_a = 4.2$) y HB en concentración 0.12 M ($pK_a = 8.4$). Calcular los valores de pH en los puntos de equivalencia y elegir los indicadores más adecuados.

Solución:

La disolución contiene inicialmente una mezcla de dos ácidos débiles:

$$\text{mmolHA} = 50.0 \times 0.080 = 4.0 \text{ mmol}$$

$$\text{mmolHB} = 50.0 \times 0.12 = 6.0 \text{ mmol}$$

Al añadir el valorante, primero se neutralizará el ácido más disociado, es decir: $HA + OH^- \rightarrow A^- + H_2O$.

En el punto de equivalencia de la valoración de HA se tendrá una mezcla $A^- + HB$. Puesto que habrá sido necesario añadir 4.0 mmol de NaOH, es decir:

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{4.0}{0.2} = 20 \text{ ml}$$

la disolución contendrá:

$$C_{A^-} = \frac{4.0 \text{ mmol}}{70.0 \text{ ml}} = 0.057 \text{ M}$$

$$C_{HB} = \frac{6.0 \text{ mmol}}{70.0 \text{ ml}} = 0.086 \text{ M}$$

Se trata de una mezcla de una base débil y un ácido débil, que reaccionan según: $A^- + HB \rightleftharpoons B^- + HA$, con:

$$K = \frac{[B^-][HA]}{[A^-][HB]}$$

Para calcular el valor de la constante puede multiplicarse y dividirse su expresión por $[H^+]$, quedando entonces:

$$K = \frac{K_a \text{HB}}{K_a \text{HA}} = \frac{10^{-8.4}}{10^{-4.2}} = 10^{-4.2}$$

Para calcular la composición de la disolución se plantea:

$$10^{-4.2} = \frac{x^2}{(0.057 - x)(0.086 - x)}$$

Donde:

$$x = [B^-] = [HA] = 5.5 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[HB] = 0.086 - 5.5 \times 10^{-4} = 0.085 \text{ M}$$

$$[A^-] = 0.057 - 5.5 \times 10^{-4} = 0.056 \text{ M}$$

Para calcular el pH puede plantearse la ecuación de cualquiera de las dos mezclas reguladoras de las especies implicadas. Por ejemplo:

$$pH = pK_a + \log \frac{[A^-]}{[HA]} = 4.2 + \log \frac{0.056}{5.5 \times 10^{-4}} = 6.2$$

Para alcanzar el segundo punto de equivalencia serán necesarios 6.0 mmol de NaOH, es decir:

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{6.0}{0.2} = 30.0 \text{ ml}$$

Por tanto, el volumen final de la disolución será de 100 ml.

Se habrá neutralizado cuantitativamente el ácido HB, por lo que la disolución contendrá B⁻ en concentración:

$$C_{B^-} = \frac{6.0 \text{ mmol}}{100 \text{ ml}} = 0.06 \text{ M}$$

Se trata de una base débil, con: $pK_b = 14 - 8.4 = 5.6$. Por tanto:

$$[OH^-] = \sqrt{0.06 \times 10^{-5.6}} = 3.9 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$pOH = 3.4 \quad ; \quad pH = 10.6$$

Si se utilizan indicadores, únicamente se podrá detectar el punto final de la valoración de HA, ya que: $K_a(\text{HB}) \times C_{\text{HB}} = 10^{-8.4} \times 0.12 < 10^{-8}$.

Los más apropiados para pH = 6.2 son el Púrpura de bromocresol ($pK_{\text{ind}} = 6.3$) y el Rojo de clorofenol ($pK_{\text{ind}} = 6.0$).

Ejemplo 2.32. A 10.0 ml de una disolución que es simultáneamente 0.1 M en un ácido H₂A y 0.1 M en HA⁻ ($pK_1 = 4.0$; $pK_2 = 8.0$) se añade hidróxido sódico 0.100 M en cantidades de 5.0; 10.0 y 30.0 ml independientemente. Deducir la composición de las disoluciones resultantes y su valor de pH. ¿A qué puntos de la curva de valoración corresponderían?

Solución:

La disolución contiene: 10.0 ml \times 0.1 M = 1.0 mmol de H₂A y de HA⁻.

Inicialmente se tiene un regulador de pH = $pK_1 = 4.0$. Al añadir 5.0 ml de NaOH 0.100 M, es decir, 0.5 mmol, se produce la reacción: H₂A + OH⁻ → HA⁻ + H₂O quedando: 1.0 - 0.5 = 0.5 mmol H₂A sin valorar, junto con 1.0 + 0.5 = 1.5 mmol HA⁻.

$$pH = 4.0 + \log \frac{1.5/15.0}{0.5/15.0} = 4.5$$

Estos cálculos corresponderían a un punto de la curva de valoración previo al primer punto de equivalencia de H₂A.

Al añadir 10.0 ml de NaOH 0.100 M, es decir, 1.0 mmol, se habrá neutralizado la especie H₂A, transformándose en HA⁻. La disolución contendrá 2.0 mmol de dicha especie en un volumen de 25 ml.

$$pH = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{4.0 + 8.0}{2} = 6.0$$

Este valor corresponde al primer punto de equivalencia de la curva de H₂A.

Cuando se añaden 30 ml de NaOH 0.1 M, se neutralizan las dos especies presentes en la disolución inicial, formándose 2.0 mmol de A²⁻. El volumen final será de 40.0 ml, por lo que su concentración es:

$$C_{A^-} = \frac{2.0}{40.0} = 0.05 \text{ M}$$

Se trata de una base débil, con $pK_b = 14 - 8.0 = 6.0$.

Por tanto:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{0.05 \times 10^{-6.0}} = 2.2 \times 10^{-4}$$

$$\text{pH} = 10.3$$

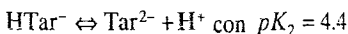
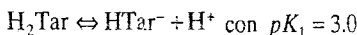
Este valor correspondería al segundo punto de equivalencia de la curva del ácido H_2A .

Curvas de valoración de ácidos y bases polipróticos

Ejemplo 2.33. Se desean valorar 50.0 ml de ácido tartárico (H_2Tar), de concentración 0.05 M con NaOH 0.100 M. a) Demostrar la posibilidad de la valoración indicando cuántos saltos de pH se observarán en la curva. b) Calcular el pH en los puntos más significativos de la valoración. c) Escoger los indicadores más adecuados, en orden de preferencia, para detectar el o los puntos finales de la valoración.

Solución:

a) Los equilibrios de disociación sucesiva del ácido tartárico son:



La valoración es posible, ya que las dos constantes de disociación son suficientemente altas, cumpliéndose el criterio: $C_i K_i \geq 10^{-8}$. Esto sugiere que aparecerán cambios bruscos de pH en torno a los puntos de equivalencia, adecuados para el uso de indicadores. Sin embargo, la diferencia entre las dos constantes no es suficiente como para que se aprecien los dos saltos por separado

($pK_2 - pK_1 < 4$), por lo que únicamente se observará un salto de pH.

b) La reacción de valoración es:



Inicialmente el pH viene dado por la primera disociación del ácido tartárico:

$$10^{-3} = \frac{[\text{H}^+][\text{HTar}^-]}{[\text{H}_2\text{Tar}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{0.05 - [\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+] = 6.6 \times 10^{-3} \text{ M} \quad ; \quad \text{pH} = 2.2$$

Como se tienen $50.0 \times 0.05 = 2.5$ mmol de ácido, al alcanzar el primer punto de semivaloración se habrán añadido 1.25 mmol de NaOH, es decir, 12.5 ml de disolución 0.1 M. Se ha formado un regulador $\text{H}_2\text{Tar} / \text{HTar}^-$ en igual concentración de ácido y base (1.25 mmol / 62.5 ml). Por tanto:

$$\text{pH} = pK_1 = 3.0$$

En el primer punto de equivalencia se han añadido 25.0 ml de NaOH y la disolución contiene 2.5 mmol de HTar^- en un volumen total de 75 ml. La concentración es 0.033 M. Como es un anfótero que se comporta como un ácido débil y como una base débil:

$$\text{pH} = \frac{3.0 + 4.4}{2} = 3.7$$

Para el segundo punto de semivaloración se habrán añadido 37.5 ml de NaOH 0.1 M. La disolución contiene el regulador $\text{HTar}^- / \text{Tar}^{2-}$ en concentraciones iguales de ácido y de base (1.25 mmol / 87.5 ml = 0.014 M). Entonces:

$$\text{pH} = pK_2 = 4.4$$

Al alcanzar el segundo punto de equivalencia se habrán añadido 50.0 ml de NaOH y la disolución contendrá 2.5 mmol de la base Tar^{2-} en

100 ml. La concentración es 0.025 M. El pH vendrá dado por la hidrólisis básica de este anión, con $pK_b = 14 - 4.4 = 9.6$.

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{0.025 \times 10^{-9.6}} = 2.5 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pOH} = 5.6 \quad ; \quad \text{pH} = 8.4$$

Finalmente, al añadir exceso de valorante, por ejemplo 62.5 ml de NaOH 0.1 M, la disolución contiene $6.25 - 5.00 = 1.25$ mmol de OH^- en 112.5 ml. La concentración es 0.011 M.

$$\text{pOH} = -\log 0.011 = 2.0 \quad ; \quad \text{pH} = 14 - 2 = 12$$

La curva aparece representada en la figura 2.9.

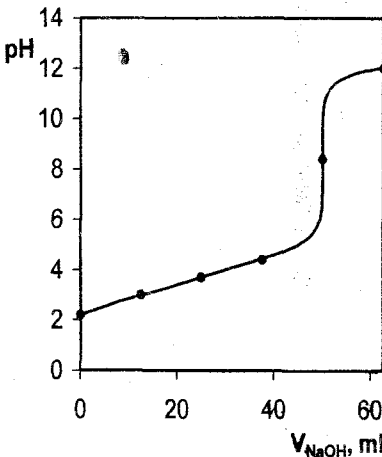


FIGURA 2.9. Curva de valoración de 50.0 ml de ácido tartárico 0.05 M con NaOH 0.100 M.

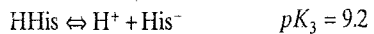
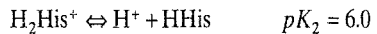
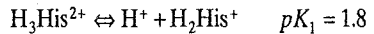
c) Se eligen los indicadores para detectar el segundo punto final de la valoración. Por orden de preferencia, el mejor es el Púrpura de cresol, cuyo $pK_a = 8.3$ es muy parecido al pH en dicho punto. También podrían emplearse Rojo de cresol, Azul de timol y Fenolftaleína, porque en su intervalo de viraje incluyen el valor de $\text{pH} = 8.4$. Finalmente, los indicadores cuyo extremo básico queda cerca de dicho valor son, además del

Rojo de cresol, ya citado, Rojo de fenol y Rojo neutro.

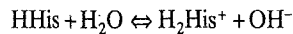
Ejemplo 2.34. Dibujar de forma aproximada la curva que se obtendría en la valoración de 25.0 ml de una disolución 0.05 M del aminoácido histidina (HHis), perteneciente al sistema $\text{H}_3\text{His}^{2+} / \text{H}_2\text{His}^+ / \text{HHis} / \text{His}^-$, con ácido clorhídrico 0.050 M, calculando los puntos correspondientes a la adición de 0; 5.0; 12.5; 25.0; 30.0 y 50.0 ml de ácido. ¿Sería posible utilizar algún indicador visual para detectar el punto final de la valoración?

Solución:

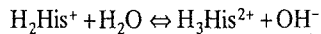
Las constantes de disociación sucesiva son:



Y las constantes de los equilibrios de hidrólisis básica de las especies implicadas en la valoración:



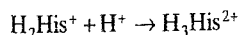
$$pK_{b2} = 14 - 6.0 = 8.0$$



$$pK_{b3} = 14 - 1.8 = 12.2$$

Estos datos indican que la especie a valorar se comporta como una base bastante débil. La primera reacción de neutralización es: $\text{HHis} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{His}^+$.

Aunque se trata de una reacción cuantitativa ($\log K = 6$) no se cumple el criterio de $C_b \times K_b \geq 10^{-8}$, por lo que no sería posible detectar el punto final empleando un indicador visual. La siguiente reacción de neutralización es:



Debido al débil comportamiento como base de la especie H_2His^+ (o al relativamente fuerte del ácido conjugado), esta reacción está poco desplazada y no podrá detectarse ningún salto brusco de pH al añadir exceso de valorante.

El pH inicial se calcula teniendo en cuenta que se trata de una disolución de anfolito. De forma aproximada:

$$\text{pH} = \frac{pK_3 + pK_2}{2} = \frac{9.2 + 6.0}{2} = 7.6$$

La adición de ácido origina la reacción: $\text{HHis} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{His}^+$, formándose un regulador de pH. Al añadir 5.0 ml de HCl 0.050 M, es decir: 0.25 mmol, se habrá neutralizado una cantidad equivalente de histidina. Como había $25.0 \times 0.05 = 1.25$ mmol HHis, la disolución contendrá: $1.25 - 0.25 = 1.0$ mmol HHis junto con 0.25 mmol H_2His^+ en un volumen total de $25.0 + 5.0 = 30.0$ ml.

El pH vendrá dado por:

$$\text{pH} = pK_2 + \log \frac{1.00/30}{0.25/30} = 6.6$$

Al añadir 12.5 ml de HCl se alcanza un punto de semivaloración, en el que: $\text{pH} = pK_2 = 6.0$.

En el punto de equivalencia correspondiente a la adición de 25.0 ml de HCl, la disolución contiene la especie H_2His^+ en concentración:

$$\frac{1.25 \text{ mmol}}{50.0 \text{ ml}} = 0.025 \text{ M}$$

Para calcular el pH debe tenerse en cuenta que se trata de una disolución de un anfolito cuyo comportamiento como base es extremadamente débil. A pesar de ello, en este caso, la ecuación simplificada proporciona un valor aproximado:

$$\text{pH} = \frac{6.0 + 1.8}{2} = 3.9$$

que es muy parecido al obtenido con la ecuación general ($\text{pH} = 4.0$).

La adición posterior de ácido origina la reacción: $\text{H}_2\text{His}^+ + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{His}^{2+}$, formándose un nuevo regulador de pH. Al añadir 30.0 ml de HCl 0.050 M, es decir: 1.5 mmol, se habrán formado 0.25 mmol $\text{H}_3\text{His}^{2+}$ y quedarán 1.00 mmol H_2His^+ , ambas especies en un volumen final de 55.0 ml, por lo que el pH aproximado será:

$$\text{pH} = pK_1 + \log \frac{1.00/55}{0.25/55} = 2.4$$

Como la forma ácida está bastante disociada, será preciso calcular un valor más exacto haciendo uso de la ecuación:

$$[\text{H}^+] = K_1 \frac{[\text{H}_3\text{His}^{2+}]}{[\text{H}_2\text{His}^+]} = 10^{-1.8} \frac{(0.25/55.0) - [\text{H}^+]}{(1.00/55.0) + [\text{H}^+]}$$

en la que se ha simplificado el término $[\text{OH}^-]$ debido a que la base del regulador es bastante débil. Resolviendo esta ecuación se obtiene: $\text{pH} = 2.7$, valor que es ligeramente mayor que el calculado anteriormente.

Por último, al añadir 50.0 ml de HCl, se habrá formado la especie $\text{H}_3\text{His}^{2+}$, presente en una concentración:

$$\frac{1.25 \text{ mmol}}{75.0 \text{ ml}} = 0.017 \text{ M}$$

El pH viene dado por la disociación del ácido:

$$K_1 = 10^{-1.8} = \frac{[\text{H}_2\text{A}^+][\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{A}^{2+}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{0.017 - [\text{H}^+]}$$

$$\text{pH} = 1.9$$

El valor obtenido es bastante bajo debido a la elevada disociación del ácido. Esto hace que no se observen cambios apreciables de pH aunque se prosiga la adición de valorante.

La curva aparece representada en la figura 2.10.

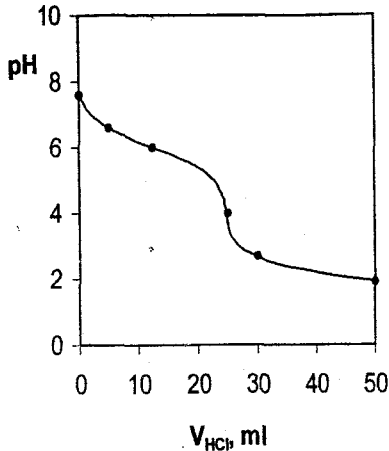


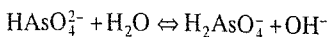
FIGURA 2.10. Curva de valoración de 25.0 ml de histidina (His) 0.05 M con HCl 0.050 M.

Como puede observarse, el único punto de equivalencia, que aparece a pH 4.0, no podría detectarse con el uso de indicadores visuales, ya que la variación de pH en torno a dicho punto es lenta.

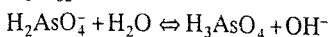
Ejemplo 2.35. Obtener los puntos más significativos de la curva de valoración de 25.0 ml de una disolución 0.2 M de Na_2HAsO_4 con HCl 0.200 M. Calcular el error que se comete cuando se emplea el indicador Verde de bromocresol para detectar el punto final de dicha valoración.

Solución:

Las constantes de basicidad de las especies implicadas son:



$$pK_{b2} = 14 - 7.0 = 7.0$$



$$pK_{b3} = 14 - 2.2 = 11.8$$

Teniendo en cuenta estos valores, así como la concentración de la especie a valorar, puede decirse que únicamente será posible detectar el punto final correspondiente a la primera neutralización.

La disolución contiene inicialmente $25.0 \times 0.2 = 5.0 \text{ mmol HAsO}_4^{2-}$.

Antes del comienzo de la valoración, el pH de la disolución lo proporciona el anfólito, siendo aproximadamente:

$$\text{pH} = \frac{7.0 + 11.5}{2} = 9.3$$

Después, la reacción de valoración es: $\text{HAsO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{AsO}_4^-$. El punto de semivaloración se alcanza cuando se añaden 12.5 ml de HCl, es decir: $12.5 \times 0.2 = 2.5 \text{ mmol}$, ya que se habrá formado una cantidad equivalente de H_2AsO_4^- . La disolución contiene un regulador $\text{H}_2\text{AsO}_4^- / \text{HAsO}_4^{2-}$ de $\text{pH} = pK_2 = 7.0$.

Para neutralizar todo el hidrógeno arseniato habrá que añadir 25.0 ml de HCl (5.0 mmol). La disolución contendrá 5.0 mmol H_2AsO_4^- en un volumen final de 75.0 ml. Se ha alcanzado un punto de equivalencia, en el que el pH viene dado por este anfólito:

$$\text{pH} = \frac{2.2 + 7.0}{2} = 4.6$$

A continuación se dará la reacción: $\text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4$. Al añadir 37.5 ml de HCl se habrán formado 2.5 mmol H_3AsO_4 y la disolución contendrá el regulador $\text{H}_3\text{AsO}_4 / \text{H}_2\text{AsO}_4^-$ en concentraciones iguales de ambas especies. Por tanto, el pH aproximado es: $\text{pH} = pK_1 = 2.2$.

Si se añaden 50.0 ml de HCl, el pH final lo proporciona la disociación de 5.0 mmol de H_3AsO_4 en un volumen final de 100 ml, es decir:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{0.05 \times 10^{-2.2}} = 0.018 \text{ M}; \text{pH} = 1.7$$

La curva de valoración se ha representado en la figura 2.11.

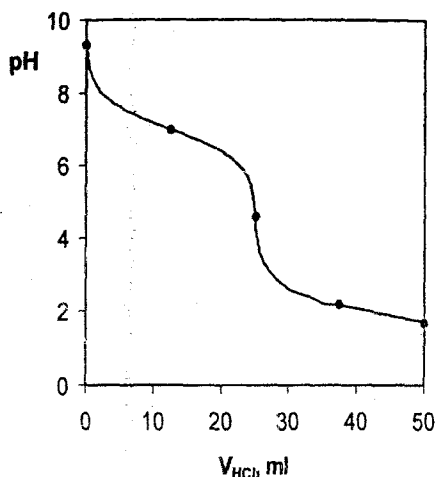


FIGURA 2.11. Curva de valoración de 25.0 ml de Na_2HAsO_4 0.2 M con HCl 0.200 M.

Considerando los indicadores del Apéndice 5, puede decirse que, en principio, el Verde de bromocresol, con un $pK_a = 4.7$, podrá utilizarse para detectar el segundo punto final de la valoración. Teniendo en cuenta su intervalo de viraje (4.0-5.6), así como el sentido de la valoración (de pH mayor a menor), el cambio de color de azul a amarillo se detectará cuando se alcance pH 4.0, por lo que este valor se utilizará para calcular el error.

A pH 4.0 se ha sobrepasado ligeramente el punto de equivalencia y la disolución contiene una mezcla de las especies H_3AsO_4 y H_2AsO_4^- . Aproximadamente, a dicho pH se cumple:

$$4.0 = 2.2 + \log \frac{\text{mmol H}_2\text{AsO}_4^-}{\text{mmol H}_3\text{AsO}_4} \quad \text{y}$$

$$\text{mmol H}_2\text{AsO}_4^- + \text{mmol H}_3\text{AsO}_4 = 5.0$$

por lo que en ese punto la disolución contiene:

$$0.078 \text{ mmol H}_3\text{AsO}_4 \quad \text{y}$$

$$4.92 \text{ mmol H}_2\text{AsO}_4^-$$

El error relativo será por exceso, y su valor se calcula con:

$$E_r, \% = \frac{0.078}{5.0} \times 100 = 1.6\%$$

Ejemplo 2.36. Para conocer la pureza de una muestra de clorhidrato de alanina ($\text{H}_2\text{A}^+\text{Cl}^-$) se proponen los siguientes procedimientos:

Procedimiento A: se disuelven aproximadamente 5 mmol de la sal anterior en 50.0 ml de agua y se valoran con NaOH 0.1000 M.

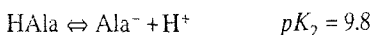
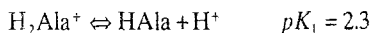
Procedimiento B: se disuelve la misma cantidad de la sal en 50.0 ml de NaOH 0.2500 M y se valora la disolución resultante con HCl 0.1000 M.

- Discutir la validez de ambos procedimientos dibujando de forma aproximada las curvas de valoración y eligiendo el indicador o indicadores más adecuados.
- Expresar, mediante ecuaciones, el cálculo del número exacto de mmol de H_2A^+ en cada caso, a partir de los resultados de la valoración.

Solución:

Procedimiento A

- Los equilibrios de disociación sucesiva son:



Los valores de las constantes indican que, al valorar con NaOH, se podrá detectar el salto de pH correspondiente al primer punto de equivalencia utilizando indicadores visuales.

Inicialmente ($x = 0$), la concentración es:

$$C_{\text{H}_2\text{A}^+} = \frac{5 \text{ mmol}}{50 \text{ ml}} = 0.1 \text{ M}$$

y el pH viene dado por:

$$10^{-2.3} = \frac{[\text{HA}][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{A}^+]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{0.1 - [\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+] = 0.02 \text{ M} \quad \text{pH} = 1.7$$

En el punto de semineutralización ($x = 0.5$) la disolución contendrá 2.5 mmol de H_2A^+ y 2.5 mmol de HA. Para ello habrá sido necesario añadir 25.0 ml de NaOH 0.1000 M, por lo que el volumen final será de 75 ml y la concentración de ambas especies: 0.033 M. El pH aproximado de esta disolución es: $\text{pH} = \text{p}K_1 = 2.3$. Sin embargo, como el ácido está bastante disociado, puede calcularse un resultado más exacto a partir de:

$$[\text{H}^+] = K_1 \frac{C_{\text{H}_2\text{A}^+} - [\text{H}^+]}{C_{\text{HA}} + [\text{H}^+]} = 10^{-2.3} \frac{0.033 - [\text{H}^+]}{0.033 + [\text{H}^+]}$$

$$\text{pH} = 2.4$$

que es muy parecido al anterior.

Para alcanzar el punto de equivalencia ($x = 1$) deben añadirse 5.0 mmol de NaOH, es decir, 50.0 ml. Se habrán formado 5.0 mmol de la especie HA, que es un anfólitico:

$$\text{pH} = \frac{2.3 + 9.8}{2} = 6.1$$

Puede obtenerse ese mismo resultado aplicando la ecuación general.

A continuación, al añadir 75.0 ml de NaOH, se alcanza el punto de $x = 1.5$, que corresponde al segundo punto de semineutralización. En él, la disolución contiene concentraciones iguales de las especies HA y A^- , por lo que:

$$\text{pH} = \text{p}K_2 = 9.8$$

En el segundo punto de equivalencia ($x = 2$), se habrán formado 5.0 mmol de A^- . Puesto que se habrán añadido 10 mmol de NaOH, el volumen final será de 150 ml y la concentración:

$$C_{\text{A}^-} = \frac{5.0 \text{ mmol}}{150 \text{ ml}} = 0.033 \text{ M}$$

El pH viene dado por la hidrólisis de este anión: $\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HA} + \text{OH}^-$ con $\text{p}K_b = 14 - 9.8 = 4.2$. Por tanto:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{0.033 \times 10^{-4.2}} = 1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 11.2$$

Finalmente, el pH tras la adición de un exceso de 2.5 mmol de NaOH será:

$$\text{pH} = 14 - \log \frac{2.5 \text{ mmol}}{175 \text{ ml}} = 12.1$$

En la figura 2.12 aparece representada la curva de valoración obtenida (curva A). Como puede apreciarse, el salto de pH en torno al punto de equivalencia abarca un margen bastante amplio, por lo que podrán utilizarse indicadores visuales para detectar el punto final de esta valoración. Teniendo en cuenta el valor de pH: 6.1, el indicador más apropiado sería el Púrpura de bromocresol.

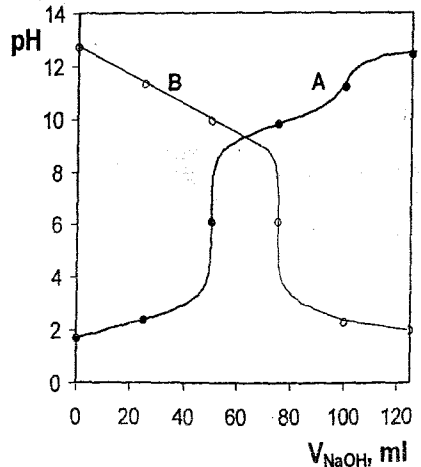


FIGURA 2.12. Curvas de valoración de 5.0 mmol de $\text{H}_2\text{Ala}^+\text{Cl}^-$ con: A) NaOH 0.1000 M (procedimiento A), y B) HCl 0.1000 M (procedimiento B).

Procedimiento B

a) Al disolver la sal en exceso de NaOH tendrá lugar la reacción: $H_2A^+ + 2OH^- \rightarrow A^{2-} + 2H_2O$.

Como se añaden 5.0 mmol de H_2A^+ a 50.0 × 0.2500 = 12.5 mmol NaOH, una vez completada la reacción se habrán formado 5.0 mmol de A^- en un volumen final de 50 ml, sobrando 12.5 - (2 × 5.0) = 2.5 mmol de NaOH.

Las concentraciones de estas especies en la disolución resultante son: $C_{A^-} = 0.1$ M y $C_{OH^-} = 0.05$ M, siendo esta última la que proporciona el pH:

$$pH = 14 - \log 0.05 = 12.7$$

Al añadir HCl 0.1000 M, comenzará a valorarse la base fuerte. La neutralización completa de ésta requiere la adición de 2.5 mmol de ácido, es decir, 25.0 ml, por lo que el volumen total será, en el punto de $x = 1$ para el NaOH, de 75.0 ml. La hidrólisis de la base A^- , en concentración:

$$C_{A^-} = \frac{5.0 \text{ mmol}}{75.0 \text{ ml}} = 0.067 \text{ M}$$

es la responsable del pH de la disolución:

$$[OH^-] = \sqrt{0.067 \times 10^{-4.2}} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$pH = 11.3$$

Debido al valor tan elevado del pH en este punto, la curva no presenta ninguna inflexión en torno al punto de equivalencia del hidróxido sódico.

A continuación, al añadir 5.0 mmol de HCl, es decir, 50.0 ml, se tiene una disolución reguladora de $pH = pK_2 = 9.8$. Éste es un punto de semineutralización de la curva de valoración de A^- ($x = 0.5$) análogo al calculado anteriormente.

La adición de 75.0 ml de HCl origina la formación de la especie HA, y la disolución tendrá $pH = 6.1$ en el punto de equivalencia, valor calculado igual que en el caso del procedimiento A.

La adición de 10.0 mmol de HCl lleva a la disolución al siguiente punto de semineutraliza-

ción, donde se tienen concentraciones iguales de H_2A^+ y HA. El pH se calcula como anteriormente.

Por último, al añadir 12.5 mmol de HCl se completa la formación de la especie H_2A^+ . Habrá 5.0 mmol de dicha especie en un volumen final de 175 ml, por lo que:

$$C_{H_2A^+} = \frac{5.0}{175} = 0.040 \text{ M}$$

$$10^{-2.3} = \frac{[HA][H^+]}{[H_2A^+]} = \frac{[H^+]^2}{0.04 - [H^+]}; \quad pH = 2.0$$

En la figura 2.36 aparece representada la curva de valoración obtenida (curva B). Como puede observarse, en este caso se aprecia también un amplio salto de pH en torno al punto de equivalencia. Teniendo en cuenta el valor de $pH = 6.1$, en dicho punto, el indicador más apropiado sería el mismo que en el procedimiento A: Púrpura de bromocresol.

b) Para obtener las ecuaciones que permitan calcular el número exacto de mmol de H_2A^+ en cada caso, se emplean los datos de cada valoración:

Procedimiento A

$$\text{mmol } OH^- = \text{mmol } H_2A^+$$

$$\text{mmol } H_2A^+ = V_{NaOH} \times M_{NaOH}$$

Procedimiento B

Se trata de una valoración por retroceso, cumpliéndose:

$$(\text{mmol } OH^-)_{\text{totales}} =$$

$$= 2 \times \text{mmol } H_2A^+ + (\text{mmol } OH^-)_{\text{exceso}}$$

En la valoración:

$$\text{mmol } H^+ = \text{mmol } A^- + (\text{mmol } OH^-)_{\text{exceso}}$$

Como: $\text{mmol H}_2\text{A}^+ = \text{mmol A}^-$

$$\text{mmol H}_2\text{A}^+ = (\text{mmol OH}^-)_{\text{totales}} - \text{mmol H}^+ = V_{\text{NaOH}} \times M_{\text{NaOH}} - V_{\text{HCl}} \times M_{\text{HCl}}$$

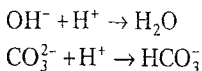
Aplicaciones de las volumetrías ácido-base. Determinación de carbonatos y de fosfatos

Ejemplo 2.37. Una muestra de 1.000 g que puede contener NaOH, Na_2CO_3 y/o NaHCO_3 aislados o mezclados, se disuelve y se valora con HCl 0.500 M. Con fenolftaleína como indicador ($pK_{\text{ind}} = 9.4$), la disolución se vuelve incolora después de la adición de 32.0 ml de ácido. A continuación se añade naranja de metilo ($pK_{\text{ind}} = 3.4$) y se requieren 7.5 ml más de valorante hasta el punto final del indicador. ¿Cuál es la composición de la muestra?

Solución:

Si la muestra contuviera exclusivamente NaOH, se gastaría el mismo volumen de valorante con cualquiera de los dos indicadores. Por otra parte, si se tratara exclusivamente de la sal carbonato sódico, se habría gastado el mismo volumen de valorante en hacer virar el indicador fenolftaleína que hasta el viraje del naranja de metilo. Finalmente, la disolución de carbonato ácido requeriría un único indicador. Tampoco puede tratarse de la mezcla de sales carbonato y carbonato ácido, porque entonces se requeriría un mayor volumen de ácido para alcanzar el viraje del naranja de metilo. Por tanto, la única posibilidad es que se trate de la mezcla $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$.

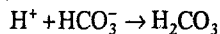
En la primera parte de la valoración:



Por tanto:

$$\begin{aligned} \text{mmol H}^+ &= \text{mmol OH}^- + \text{mmol CO}_3^{2-} \\ V \times M &= \frac{\text{mg Na OH}}{\text{Pm}} + \frac{\text{mg Na}_2\text{CO}_3}{\text{Pm}} \\ 32.0 \times 0.500 &= \frac{\text{mg Na OH}}{40} + \frac{\text{mg Na}_2\text{CO}_3}{106} \end{aligned}$$

En la segunda parte:



Por lo que:

$$\text{mmol H}^+ = \text{mmol HCO}_3^- = \text{mmol CO}_3^{2-}$$

$$\begin{aligned} V \times M &= \frac{\text{mg Na}_2\text{CO}_3}{\text{Pm}} \\ 7.5 \times 0.500 &= \frac{\text{mg Na}_2\text{CO}_3}{106} \end{aligned}$$

El resultado es 398 mg Na_2CO_3 , es decir:

$$\frac{0.398}{1.000} \times 100 = 39.8\% \text{ Na}_2\text{CO}_3$$

Resolviendo la primera ecuación se obtienen 492 mg NaOH, por lo que:

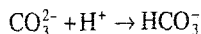
$$\% \text{NaOH} = \frac{0.490}{1.000} \times 100 = 49.0\%$$

Ejemplo 2.38. Se analiza una muestra que contiene carbonato sódico, bicarbonato sódico e impurezas inertes. Para ello, se pesan 0.4817 g, se disuelven en agua y se valora con HCl 0.1176 M, consumiéndose 12.3 ml hasta el viraje de la fenolftaleína.

Aparte, otra muestra idéntica se disuelve en HCl en exceso, se calienta, y el CO_2 formado se hace burbujear sobre 25.0 ml de NaOH 0.1863 M. La disolución resultante se valora con HCl 0.1176 M, consumiéndose 14.6 ml hasta el viraje de la fenolftaleína. Calcular los porcentajes de las dos sales en la muestra.

Solución:

En la primera valoración:



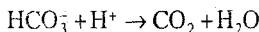
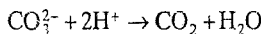
$$\text{mmol H}^+ = \text{mmol CO}_3^{2-} = \frac{\text{mg Na}_2\text{CO}_3}{\text{Pm}}$$

$$12.3 \times 0.1176 = \frac{\text{mg Na}_2\text{CO}_3}{106}$$

$$153 \text{ mg Na}_2\text{CO}_3$$

$$\% \text{Na}_2\text{CO}_3 = \frac{153}{481.7} \times 100 = 31.8\%$$

Las reacciones de transformación a CO_2 son:



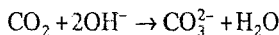
A partir del carbonato sódico se forman:

$$\frac{153}{106} = 1.44 \text{ mmol CO}_2$$

por lo que los totales serán:

$$\text{mmol CO}_2 = 1.44 + \frac{\text{mg NaHCO}_3}{84}$$

Al reaccionar con NaOH :



$$(\text{mmol OH}^-)_{\text{totales}} =$$

$$= 2 \times \text{mmol CO}_2 + (\text{mmol OH}^-)_{\text{exceso}}$$

Al valorar con HCl se neutraliza el exceso de NaOH y el carbonato formado:

$$\text{mmol H}^+ = (\text{mmol OH}^-)_{\text{exceso}} + \text{mmol CO}_3^{2-}$$

siendo:

$$\text{mmol CO}_3^{2-} = \text{mmol CO}_2$$

Por tanto:

$$\text{mmol H}^+ = (\text{mmol OH}^-)_{\text{totales}} - \text{mmol CO}_2 =$$

$$= (\text{mmol OH}^-)_{\text{totales}} - 1.44 - \frac{\text{mg NaHCO}_3}{84}$$

$$14.6 \times 0.1176 =$$

$$= 25.0 \times 0.1863 - 1.44 - \frac{\text{mg NaHCO}_3}{84}$$

Se obtienen: 126 mg NaHCO_3

$$\% \text{NaHCO}_3 = \frac{126}{481.7} \times 100 = 26.2\%$$

Ejemplo 2.39. Se sabe que cierta disolución contiene una combinación de dos de las siguientes sustancias: HCl , H_3PO_4 , NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 . La valoración de una alícuota con NaOH 0.450 M usando fenolftaleína requiere 28.0 ml y con naranja de metilo, el mismo volumen de muestra requiere 16.4 ml de NaOH . ¿Cuántos miligramos de qué componentes están presentes en la alícuota valorada?

Solución:

Las mezclas binarias posibles son:

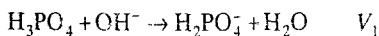
- $\text{HCl} + \text{H}_3\text{PO}_4$
- $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$
- $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$

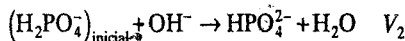
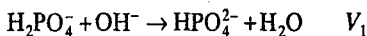
De éstas, la mezcla c) queda descartada, ya que al valorar con NaOH sólo podría usarse la fenolftaleína: el naranja de metilo ya estaría virado.

Si la disolución contuviera la mezcla b) se gasificarían los siguientes volúmenes de NaOH :

- 1.ª alícuota, con FNA: $V_{\text{NaOH}} = 2V_1 + V_2$

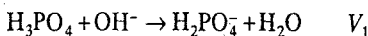
Para las reacciones:





- 2.ª alícuota, con NM: $V_{\text{NaOH}} = V_1$

Para la reacción:

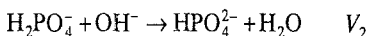
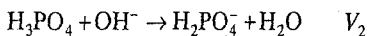
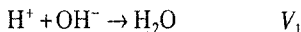


Como $V_1 = 16.4$ ml, el volumen consumido hasta el viraje de la fenolftaleína debería ser mayor que 28.0 ml. Por tanto, no puede tratarse de esta mezcla.

En el caso de la mezcla a) se tiene:

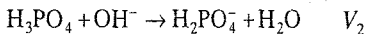
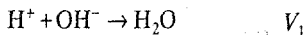
- 1.ª alícuota, con FNA: $V_{\text{NaOH}} = V_1 + 2V_2$

Para las reacciones:



- 2.ª alícuota, con NM: $V_{\text{NaOH}} = V_1 + 2V_2$

Para las reacciones:



Esta mezcla se ajusta a los datos del problema, ya que se tendría:

$$V_1 + 2V_2 = 28.0 \text{ ml}; \quad V_1 + V_2 = 16.4 \text{ ml}$$

$$\text{Siendo: } V_1 = 4.8 \text{ ml}; \quad V_2 = 11.6 \text{ ml}$$

Para calcular las concentraciones se plantea:

En la segunda valoración:

$$\text{mmol NaOH} = \text{mmol HCl} + \text{mmol H}_3\text{PO}_4$$

$$(V_1 + V_2) \times M_{\text{NaOH}} = \frac{\text{mg HCl}}{P_m} + \frac{\text{mg H}_3\text{PO}_4}{P_m}$$

$$16.4 \times 0.450 = \frac{\text{mg HCl}}{36.5} + \frac{\text{mg H}_3\text{PO}_4}{98}$$

Además,

$$V_2 \times M_{\text{NaOH}} = \frac{\text{mg H}_3\text{PO}_4}{P_m}$$

$$11.6 \times 0.450 = \frac{\text{mg H}_3\text{PO}_4}{98}$$

Se tienen: 512 mg H_3PO_4 y 79 mg HCl.

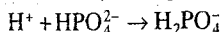
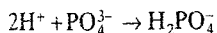
Ejemplo 2.40. Una muestra puede contener Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 o una mezcla compatible de dos de estas sales junto con impurezas inertes. Para su análisis se pesan 2.500 g y se disuelven en 250 ml de agua. Una alícuota de 50.0 de esta disolución se valora con HCl 0.125 M, consumiéndose 27.0 ml hasta el viraje del naranja de metilo. Otra alícuota de 50.0 ml consume 12.0 ml del mismo ácido hasta el viraje de la fenolftaleína. ¿Cuál es la composición de la muestra?

Solución:

En la primera valoración, el viraje del naranja de metilo corresponde a la formación de la especie H_2PO_4^- , y en la segunda valoración, el punto final se alcanza cuando se forma la especie HPO_4^{2-} . Si la muestra contuviera exclusivamente la sal Na_3PO_4 , se gastaría el mismo volumen de valorante en las dos valoraciones. Si se tratara de la sal disódica, sólo se observaría el viraje del naranja de metilo. Por último, la sal diácida no se puede valorar.

Tratándose, por tanto, de una mezcla, la única posible es la formada por las sales fosfato tri- y disódico, ya que para las otras dos sólo sería observable un punto final.

Según esto, en la primera valoración:

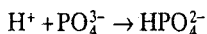


$$\text{mmol H}^+ = 2 \text{ mmol PO}_4^{3-} + \text{mmol HPO}_4^{2-}$$

$$V \times M = 2 \times \frac{\text{mg Na}_3\text{PO}_4}{P_m} + \frac{\text{mg Na}_2\text{HPO}_4}{P_m}$$

$$27.0 \times 0.125 = 2 \times \frac{\text{mg Na}_3\text{PO}_4}{164} + \frac{\text{mg Na}_2\text{HPO}_4}{142}$$

En la segunda valoración:



$$\text{mmol H}^+ = \text{mmol PO}_4^{3-}$$

$$V \times M = \frac{\text{mg Na}_3\text{PO}_4}{P_m}$$

$$12.0 \times 0.125 = \frac{\text{mg Na}_3\text{PO}_4}{164}$$

Se obtienen 246 mg de Na_3PO_4 , que están presentes en los 50.0 ml valorados. En 250 ml habrá: $246 \times 5 = 1.230$ g, que corresponden a un porcentaje:

$$\frac{1.230}{2.500} \times 100 = 49.2\% \text{ Na}_3\text{PO}_4$$

Resolviendo la primera ecuación, el resultado es: 53 mg Na_2HPO_4 , es decir,

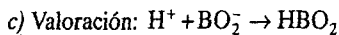
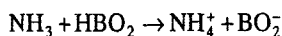
$$53 \times 5 = 265 \text{ mg} \quad ; \quad \% \text{Na}_2\text{HPO}_4 = 10.6\%$$

Determinación de nitrógeno

Ejemplo 2.41. Un cereal contiene el 2.8% de proteínas. Calcular el peso máximo del mismo que debe tomarse para que, una vez tratado por el método de Kjeldahl, y recogido el amoníaco formado sobre ácido bórico, se gasten no más de 50.0 ml de ácido clorhídrico 0.0320 M en la valoración. (Dato: factor de conversión de N en proteína = 5.70).

Solución:

Las reacciones que tienen lugar son:



Las relaciones estequiométricas son: $\text{H}^+ \llcorner \text{BO}_2^- \llcorner \text{NH}_3 \llcorner \text{N}$, por lo que:

$$\text{mmol HCl} = \frac{\text{mg N}}{\text{Pat}}$$

Como máximo, la cantidad de ácido clorhídrico consumida debe ser: $50.0 \times 0.0320 = 1.60$ mmol HCl que corresponde a: $1.60 \times 14 = 22.4$ mg N, o también a: $22.4 \times 5.70 = 128$ mg de proteína. Con este resultado, la masa de muestra se calcula según:

$$m = \frac{0.128}{0.028} = 4.571 \text{ g}$$

Ejemplo 2.42. Se determina el nitrógeno de una muestra de leche en polvo que pesa 3.0000 gramos. Para ello se aplica el método de Kjeldahl, haciendo destilar el amoníaco sobre 50.0 ml de una disolución de ácido clorhídrico 0.1210 M, valorándose a continuación el exceso de ácido con otra disolución de NaOH 0.1540 M, de la que se gastaron 32.2 ml. a) ¿Cuál es el porcentaje de N en la muestra? b) Si el factor de conversión de N en proteína es 6.38, ¿qué cantidad de proteínas contiene la masa de muestra analizada?

Solución:

a) Las transformaciones que tienen lugar son las mismas que en el ejemplo anterior. La única diferencia está en el ácido que se emplea para recoger el amoníaco destilado. Ahora se emplea un ácido fuerte en exceso, y la cantidad que sobra del mismo después de la reacción de neutralización se valora con NaOH.

Con los datos de la valoración por retroceso:

$$\text{mmol HCl} = \text{mmol NH}_3 + \text{mmol NaOH}$$

$$50.0 \times 0.1210 = \frac{\text{mg N}}{14} + 32.2 \times 0.1540 \Rightarrow 15.3 \text{ mg N}$$

El porcentaje de N es:

$$\frac{0.0153}{3.0000} \times 100 = 0.51\%$$

b) La cantidad de proteínas en la leche será:
 $0.51 \times 6.38 = 3.25\%$, por lo que en 3.0000 gramos de muestra habrá: 0.0975 g proteína.

Determinación de óxidos metálicos

Ejemplo 2.43. Se sabe que una muestra contiene exclusivamente óxidos de calcio y de magnesio. Para proceder a su análisis se pesaron 0.2000 g, se disolvieron en 50.0 ml de ácido clorhídrico 0.2500 M, y el exceso de ácido se valoró con 40.5 ml de NaOH. Si en la normalización de 25.0 ml de la disolución de la base se consumieron 13.5 ml de ácido ftálico 0.1002 M, calcular los porcentajes de CaO y MgO en la muestra.

Solución:

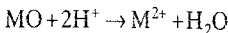
Con los datos de la normalización se calcula la concentración del NaOH, teniendo en cuenta la reacción de valoración: $\text{H}_2\text{Ph} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Ph}^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Por tanto:

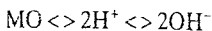
$$2 \times \text{mmol H}_2\text{Ph} = \text{mmol OH}^-$$

$$2 \times 13.5 \times 0.1002 = 25.0 \times M \Rightarrow M = 0.1082 \text{ mol l}^{-1}$$

La reacción de disolución de ambos óxidos en el ácido puede escribirse como:



cumpliendo las relaciones estequiométricas:



Por lo que:

$$\begin{aligned} \text{mmol H}^+ &= 2 \times \text{mmol CaO} + \\ &+ 2 \times \text{mmol MgO} + \text{mmol OH}^- \end{aligned}$$

Sustituyendo los datos y los pesos moleculares de los óxidos de calcio y magnesio, respectivamente 56.1 y 40.3, queda:

$$\begin{aligned} 50.0 \times 0.2500 &= 2 \times \frac{\text{mg CaO}}{56.1} + \\ &+ 2 \times \frac{\text{mg MgO}}{40.3} + 40.5 \times 0.1082 \end{aligned}$$

Además se cumple:

$$\text{mg CaO} + \text{mg MgO} = 200 \text{ mg muestra}$$

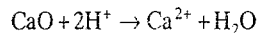
por lo que resolviendo el sistema de ecuaciones se obtiene:

$$131 \text{ mg CaO} \text{ y } 69 \text{ mg MgO}$$

Ejemplo 2.44. Para determinar la pureza de un material constituido por óxido de calcio e impurezas inertes, se procedió a la disolución de 0.3250 g de muestra en 100 ml de ácido clorhídrico, determinándose después el exceso de ácido con una disolución normalizada de NaOH, de concentración 0.275 M, de la que se gastaron 12.5 ml. Si las concentraciones del ácido y de la base son tales que 2.0 ml de HCl \leftrightarrow 1.0 ml de NaOH, calcular el porcentaje de CaO y de Ca en la muestra.

Solución:

El óxido de calcio se disuelve en ácido según la reacción:



por lo que:

$$\text{mmol HCl} = 2 \text{ mmol CaO} + \text{mmol OH}^-$$

$$100 \times M_{\text{HCl}} = 2 \times \frac{\text{mg CaO}}{56.1} + 12.5 \times 0.275$$

Se calcula la concentración de HCl con la ecuación:

$$2 \times M_{\text{HCl}} = 1 \times 0.275 \Rightarrow M_{\text{HCl}} = 0.1375 \text{ mol l}^{-1}$$

Con lo que se obtiene:

$$289 \text{ mg CaO} \Rightarrow 88.9\% \text{ CaO}$$

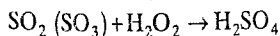
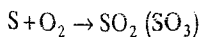
Para calcular el contenido de calcio:

$$\text{mg Ca} = 289 \times \frac{40.1}{56.1} = 207 \text{ mg} \Rightarrow 63.7\% \text{ Ca}$$

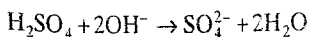
Determinación de azufre y de óxidos de azufre

Ejemplo 2.45. Para determinar el contenido en azufre de una muestra orgánica se aplicó el siguiente procedimiento: 0.7500 g de muestra se sometieron a combustión en corriente de oxígeno, formándose dióxido de azufre y algo de trióxido de azufre. Estos gases se recogieron sobre una disolución diluida de peróxido de hidrógeno, transformándose a H_2SO_4 . Si en la valoración de este ácido se consumieron 5.3 ml de una disolución de NaOH 0.0365 M, calcular el porcentaje de azufre en la muestra.

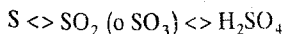
Solución:



Reacción de valoración:



Relación estequiométrica:



Por tanto:

$$\text{mmol OH}^- = 2 \times \frac{\text{mg S}}{\text{Pat}}$$

$$5.3 \times 0.0365 = 2 \times \frac{\text{mg S}}{32} \Rightarrow 3.1 \text{ mg S}$$

El porcentaje de azufre en la muestra es:

$$\frac{0.0031}{0.7500} \times 100 = 0.41\%$$

Ejemplo 2.46. Se transformó el azufre de una muestra de 0.2500 g de mineral en trióxido de azufre, el cual fue absorbido sobre 40.0 ml de una disolución de NaOH 0.1250 M. El exceso de NaOH consumió para su valoración 22.0 ml de otra disolución de ácido clorhídrico la cual equivale en su normalización a 0.0096 g de Na_2CO_3 por mililitro. Calcular el porcentaje de azufre en la muestra.

Solución:

Teniendo en cuenta las equivalencias anteriores, puede escribirse:

$$\text{mmol OH}^- = 2 \times \frac{\text{mg S}}{\text{Pat}} + \text{mmol H}^+$$

$$40.0 \times 0.1250 = 2 \times \frac{\text{mg S}}{32} + 22.0 \times M$$

Donde M es la molaridad del ácido clorhídrico, que se calcula según:

$$\text{mmol HCl} = V \times M = 2 \times \frac{\text{mg Na}_2\text{CO}_3}{\text{Pm}} =$$

$$= 2 \times \frac{9.6}{106} = 0.181 \text{ mmol HCl/ml}$$

Sustituyendo en la ecuación anterior resulta:

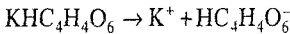
$$16.3 \text{ mg S} \Rightarrow \frac{16.3}{250} \times 100 = 6.5\% \text{ S}$$

Pureza de reactivos

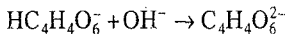
Ejemplo 2.47. Se disuelve una muestra impura de 0.6580 g de tartrato ácido de potasio ($\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) en 45.0 ml de una disolución de hidróxido sódico 0.0987 M, cuyo exceso consume 6.4 ml de ácido sulfúrico 0.1100 M en su valoración por retroceso. Calcular: a) la pureza de la muestra expresada como porcentaje de sal y b) el porcentaje de potasio en dicha muestra.

Solución:

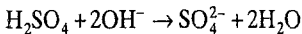
a) Disociación de la sal:



Reacción con la base:



Valoración por retroceso:



$$\text{mmol OH}^- = \text{mmol HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^- + 2 \text{ mmol H}_2\text{SO}_4$$

$$45.0 \times 0.0987 = \frac{\text{mg KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6}{\text{Pm}} + 2(6.4 \times 0.1100)$$

Con $\text{Pm} = 188$, se obtienen:

$$570 \text{ mg de KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$$

La pureza de la muestra es:

$$\frac{0.570}{0.6580} \times 100 = 86.6\%$$

b) El porcentaje de potasio es:

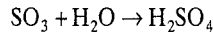
$$\frac{570 \times (39.1 = \text{Pat K})}{(188.1 = \text{Pm sal})} \times \frac{100}{658} = 18\%$$

Ejemplo 2.48. Una muestra de oleum (ácido sulfúrico fumante), que consiste en una disolución de SO_3 en ácido sulfúrico, gastó 27.5 ml de NaOH 0.2500 M en su valoración. Si la masa de

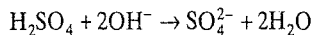
la muestra analizada era de 0.3140 g, calcular: a) la riqueza en SO_3 y en H_2SO_4 de la muestra y b) el volumen de NaOH que se gastaría en valorar 0.5000 g de un ácido sulfúrico fumante que contiene un 10% de SO_3 .

Solución:

a) El trióxido de azufre se transforma en ácido sulfúrico en presencia de agua, y se valora junto con el ácido que contiene inicialmente la muestra:



Reacción de valoración:



Para calcular la cantidad de ácido sulfúrico valorada:

$$\begin{aligned} \text{mmol NaOH} &= 2 \text{ mmol H}_2\text{SO}_4 \\ \frac{27.5 \times 0.2500}{2} &= 3.4 \text{ mmol H}_2\text{SO}_4 \end{aligned}$$

$$3.4 \times 98 = 333 \text{ mg H}_2\text{SO}_4$$

Con este resultado, la pureza resulta ser:

$$\frac{333}{314} \times 100 = 106\%$$

que es superior al 100%. La diferencia corresponde al ácido formado a partir del SO_3 .

Teniendo en cuenta la relación: $\text{SO}_3 < > \text{H}_2\text{SO}_4$, y llamando x a la masa en miligramos de H_2SO_4 presente en la muestra, y a la de SO_3 , y z a la de H_2SO_4 formada a partir del SO_3 existente, se tienen las siguientes relaciones:

$$x + y = 314 \text{ mg} ; z = y \times \frac{\text{PmH}_2\text{SO}_4}{\text{PmSO}_3}$$

$$x + z = 333 \text{ mg}$$

Por lo que:

$$333 \text{ mg} = 314 - y + y \left(\frac{98}{80} \right) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow y = 84.4 \text{ mg SO}_3 \Rightarrow 26.9\% \text{ SO}_3$$

$$x = 314 - 84.4 = 230 \text{ mg H}_2\text{SO}_4 \Rightarrow 73.2\% \text{ H}_2\text{SO}_4$$

b) El porcentaje de SO_3 indicado corresponde a: $0.10 \times 0.5000 \text{ mg SO}_3$, que proporcionan una cantidad de ácido sulfúrico igual a:

$$50.0 \times \frac{98}{80} = 61.3 \text{ mg H}_2\text{SO}_4$$

Como la cantidad de H_2SO_4 valorada es:

$$500 - 50.0 + 61.3 = 551 \text{ mg H}_2\text{SO}_4$$

se plantea:

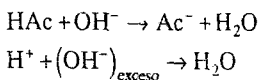
$$V \times 0.2500 = 2 \times \frac{551}{98} \Rightarrow V = 45.0 \text{ ml NaOH}$$

Otras determinaciones

Ejemplo 2.49. Una muestra de 7.000 g de vinagre se diluye con agua hasta 50.0 ml. A continuación se trata con 13.5 ml de NaOH 0.505 M y se valora por retroceso con HCl 0.605 M, necesitando 2.5 ml para alcanzar el punto final de la fenolftaleína. a) ¿Cuál es la acidez del vinagre expresada como porcentaje de ácido acético? b) Suponiendo que éste es el único ácido presente en la muestra, ¿cuál sería el pH de la disolución en el punto de equivalencia de la valoración?

Solución:

a) Las reacciones que tienen lugar son:



Por tanto:

$$(\text{mmol OH}^-)_{\text{totales}} = \text{mmol HAc} + (\text{mmol OH}^-)_{\text{exceso}}$$

$$\text{mmol H}^+ = (\text{mmol OH}^-)_{\text{exceso}}$$

$$(V \times M)_{\text{NaOH}} = \frac{\text{mg HAc}}{P_m} + (V \times M)_{\text{HCl}}$$

$$13.5 \times 0.505 = \frac{\text{mg HAc}}{60} + 2.5 \times 0.605$$

Se obtienen 318 mg HAc, que corresponden a un porcentaje:

$$\frac{0.318}{7.000} \times 100 = 4.5\%$$

b) En el punto de equivalencia se habrá valorado todo el exceso de OH^- , conteniendo la disolución anión Ac^- . Para alcanzar dicho punto se ha añadido a los 50.0 ml iniciales un volumen de $13.5 + 2.5 = 16 \text{ ml}$ de reactivos. La disolución contiene:

$$\frac{318}{60} = 5.3 \text{ mmol}$$

de acetato, por lo que su concentración es:

$$\frac{5.3}{66} = 0.080 \text{ M}$$

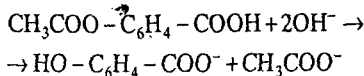
Para calcular el pH:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{0.080 \times 10^{-9.2}} = 7.1 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 8.9$$

Ejemplo 2.50. Para analizar una muestra de aspirina se pesan 0.3470 g de comprimidos triturados y se tratañ con 50.0 ml de hidróxido sódico 0.1155 M, calentando a ebullición durante 10

minutos. En estas condiciones, el ácido acetilsalicílico reacciona según:



A continuación, el exceso de NaOH se valoró con 11.5 ml de HCl 0.2100M.

¿Cuál es la pureza de dicha muestra?

Solución:

Se trata de una valoración por retroceso en la que, llamando H_2A al ácido acetilsalicílico:

$$(\text{mmol OH}^-)_{\text{totales}} = \\ = 2 \times \text{mmol H}_2\text{A} + (\text{mmol OH}^-)_{\text{exceso}}$$

$$(V \times M)_{\text{NaOH}} = 2 \times \frac{\text{mg H}_2\text{A}}{P_m} + (V \times M)_{\text{HCl}}$$

$$50.0 \times 0.1155 = 2 \times \frac{\text{mg H}_2\text{A}}{180} + 11.5 \times 0.2100$$

Se obtienen 303 mg de ácido acetilsalicílico. Por tanto, la pureza es:

$$\frac{0.303}{0.3470} \times 100 = 87.3\%$$

Problemas

Sistemas monoproticos

Problema 2.1. Plantear los balances de masa, cargas y protónico, y calcular el pH de las siguientes disoluciones de concentración 0.001 M: a) ácido cianhídrico; b) ácido cloroacético; c) cloruro de etilamonio; d) ácido sulfámico y e) cloruro de hidroxilamonio.

Res:

a) Bm : $C_a = [\text{HCN}] + [\text{CN}^-]$; Bc y Bp : $[\text{CN}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}^+]$; pH = 6.1

b) Bm : $C_a = [\text{ClCH}_2\text{COOH}] + [\text{ClCH}_2\text{COO}^-]$

Bc y Bp : $[\text{ClCH}_2\text{COO}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}^+]$; pH = 3.2

c) Bm : $C_a = [\text{Cl}^-] = [\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+] + [\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2]$

Bc : $[\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3^+] + [\text{H}^+]$

Bp : $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2] + [\text{OH}^-] = [\text{H}^+]$; pH = 6.7

d) Bm : $C_a = [\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}] + [\text{NH}_2\text{SO}_3^-]$

Bc y Bp : $[\text{NH}_2\text{SO}_3^-] + [\text{OH}^-] = [\text{H}^+]$; pH = 3.0

e) Bm : $C_a = [\text{Cl}^-] = [\text{NH}_3\text{OH}^+] + [\text{NH}_2\text{OH}]$

Bc : $[\text{Cl}^-] + [\text{OH}^-] = [\text{NH}_3\text{OH}^+] + [\text{H}^+]$

Bp : $[\text{NH}_2\text{OH}] + [\text{OH}^-] = [\text{H}^+]$; pH = 4.5

Problema 2.2. Calcular el pH y las concentraciones de todas las especies en las disoluciones preparadas: a) diluyendo 0.20 g de ácido nítrico en agua y enrasando a 500 ml; b) diluyendo 10 ml de ácido perclórico 0.094 M en agua y enrasando a 100 ml; c) añadiendo 50 ml de agua a 50 ml de ácido fórmico 0.1 M; d) disolviendo 0.295 g de cloruro sódico en 50 ml de ácido acético 0.2 M y e) añadiendo 25 ml de ácido clorhídrico 0.1 M a 100 ml de ácido nitroso 0.1 M.

Res:

$$a) \text{pH} = 2.2; [\text{H}^+] = C_{\text{NO}_3} = 6.3 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$b) \text{pH} = 2.0; [\text{H}^+] = C_{\text{ClO}_4} = 9.4 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$c) \text{pH} = 2.5; [\text{H}^+] = [\text{HCOO}^-] = 3.2 \times 10^{-3} \text{ M}; [\text{HCOOH}] = 0.047 \text{ M}$$

$$d) \text{pH} = 2.7; [\text{H}^+] = [\text{Ac}^-] = 2.0 \times 10^{-3} \text{ M}; [\text{HAc}] = 0.198 \text{ M}$$

$$e) \text{pH} = 1.7; [\text{H}^+] = 2.2 \times 10^{-2} \text{ M}; [\text{NO}_2^-] = 1.8 \times 10^{-3} \text{ M}; [\text{HNO}_2] = 0.078 \text{ M}$$

Problema 2.3. Calcular la constante de basicidad y la fracción hidrolizada en las siguientes disoluciones acuosas: a) amoníaco 0.04 M de pH 10.9; b) fluoruro sódico 0.1 M de pH 8.1; c) metilamina 2.0×10^{-3} M de pH 10.9 y d) nitrito sódico 8.0×10^{-4} M de pH 7.2.

Res:

$$a) K_b = 1.6 \times 10^{-5}; \frac{[\text{NH}_4^+]}{C_{\text{NH}_3}} = 0.02$$

$$b) K_b = 1.6 \times 10^{-11}; \frac{[\text{HF}]}{C_{\text{F}^-}} = 1.3 \times 10^{-5}$$

$$c) K_b = 5.2 \times 10^{-4}; \frac{[\text{CH}_3\text{NH}_3^+]}{C_{\text{CH}_3\text{NH}_2}} = 0.4$$

$$d) K_b = 2.0 \times 10^{-11}; \frac{[\text{HNO}_2]}{C_{\text{NO}_2^-}} = 2.0 \times 10^{-4}$$

Problema 2.4. Calcular el pH de las siguientes disoluciones: a) ácido dicloroacético 0.1 M; b) trietilamina 0.001 M y c) ácido benzoico 0.01 M, así como las concentraciones de las especies en equilibrio para cada una de dichas sustancias disueltas en medios de pH regulado en el intervalo de 3.0 a 6.0.

Res:

$$a) \text{pH} = 1.3; [\text{HA}] : 2.0 \times 10^{-3} \text{ M (pH 3.0)}; 2.0 \times 10^{-4} \text{ M (pH 4.0)}; \\ 2.0 \times 10^{-5} \text{ M (pH 5.0)}; 2.0 \times 10^{-6} \text{ M (pH 6.0)}; [\text{A}^-] = 0.1 \text{ M (pH 3.0-6.0)}$$

b) $\text{pH} = 10.7$; $[\text{HA}] = 0.001 \text{ M}$ ($\text{pH} 3.0 - 6.0$); $[\text{A}^-] : 2.0 \times 10^{-11} \text{ M}$ ($\text{pH} 3.0$);
 $2.0 \times 10^{-10} \text{ M}$ ($\text{pH} 4.0$); $2.0 \times 10^{-9} \text{ M}$ ($\text{pH} 5.0$); $2.0 \times 10^{-8} \text{ M}$ ($\text{pH} 6.0$)

c) $\text{pH} = 3.1$; $[\text{HA}] : 9.4 \times 10^{-3} \text{ M}$ ($\text{pH} 3.0$); $6.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ($\text{pH} 4.0$); $1.4 \times 10^{-3} \text{ M}$ ($\text{pH} 5.0$);
 $1.6 \times 10^{-4} \text{ M}$ ($\text{pH} 6.0$); $[\text{A}^-] : 5.9 \times 10^{-4} \text{ M}$ ($\text{pH} 3.0$); $4.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ($\text{pH} 4.0$); $8.6 \times 10^{-3} \text{ M}$
 ($\text{pH} 5.0$); $9.9 \times 10^{-3} \text{ M}$ ($\text{pH} 6.0$)

Problema 2.5. Calcular el pH de las siguientes disoluciones: a) cianuro sódico 0.2 M; b) fluoruro sódico 0.05 M; c) cloruro amónico 0.1 M y d) cloruro de anilinio 0.01 M

Res: a) $\text{pH} = 11.3$; b) $\text{pH} = 7.9$; c) $\text{pH} = 5.1$; d) $\text{pH} = 3.3$

Problema 2.6. Establecer los balances de masa, de cargas y protónico, calculando el pH y las concentraciones en el equilibrio en los siguientes casos: a) hipoclorito sódico 0.1 M; b) dicloroacetato sódico 0.1 M; c) cloruro de dietilamonio 0.1 M y d) cloruro de hidracinio 0.1 M.

Res:

a) Bm: $C_i = 0.1 \text{ M} = [\text{HClO}] + [\text{ClO}^-] = [\text{Na}^+]$; Bc: $[\text{OH}^-] + [\text{ClO}^-] = [\text{Na}^+] + [\text{H}^+]$
 Bp: $[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] + [\text{HClO}]$; $\text{pH} = 10.3$

b) Bm: $C_i = 0.1 \text{ M} = [\text{Cl}_2\text{CHCOOH}] + [\text{Cl}_2\text{CHCOO}^-] = [\text{Na}^+]$
 Bc: $[\text{OH}^-] + [\text{Cl}_2\text{CHCOO}^-] = [\text{Na}^+] + [\text{H}^+]$
 Bp: $[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] + [\text{Cl}_2\text{CHCOOH}]$; $\text{pH} = 7.2$

c) Bm: $C_i = 0.1 \text{ M} = [\text{Et}_2\text{NH}_2^+] + [\text{Et}_2\text{NH}] = [\text{Cl}^-]$; Bc: $[\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] = [\text{Et}_2\text{NH}_2^+] + [\text{H}^+]$
 Bp: $[\text{H}^+] = [\text{Et}_2\text{NH}_2^+] + [\text{OH}^-]$; $\text{pH} = 5.9$

d) Bm: $C_i = 0.1 \text{ M} = [\text{N}_2\text{H}_5^+] + [\text{N}_2\text{H}_4] = [\text{Cl}^-]$; Bc: $[\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] = [\text{N}_2\text{H}_5^+] + [\text{H}^+]$
 Bp: $[\text{H}^+] = [\text{N}_2\text{H}_4] + [\text{OH}^-]$; $\text{pH} = 4.5$

Sistemas polipróticos

Problema 2.7. Calcular el pH y las concentraciones de las especies en equilibrio presentes en disoluciones 0.02 M de cada una de las siguientes especies: a) ácido carbónico; b) cloruro de arginino; c) ácido nitrilotriacético (H_3Y) y d) cloruro de triaminotrietilamonio ($\text{H}_3\text{Y}^{3+}\text{Cl}^-$).

Res:

a) $\text{pH} = 4.0$; $[\text{H}_2\text{CO}_3] \approx 0.02 \text{ M}$; $[\text{HCO}_3^-] = 8.9 \times 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{CO}_3^{2-}] = 5.0 \times 10^{-11} \text{ M}$

b) $\text{pH} = 2.0$; $[\text{H}_3\text{Arg}^+] = 9.0 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{Arg}] = 0.011 \text{ M}$; $[\text{HArg}^-] = 9.9 \times 10^{-10} \text{ M}$
 $[\text{Arg}^{2-}] = 2.8 \times 10^{-20} \text{ M}$

c) $\text{pH} = 1.9$ (no se puede despreciar la 2.ª disociación);

$$[\text{H}_3\text{Y}] = 0.01 \text{ M}; [\text{H}_2\text{Y}^-] = 8.2 \times 10^{-3} \text{ M}; [\text{HY}^{2-}] = 1.6 \times 10^{-3} \text{ M}; [\text{Y}^{3-}] = 2.0 \times 10^{-11} \text{ M}$$

d) $\text{pH} = 5.1$ (se obtiene el mismo valor teniendo en cuenta la 2.ª disociación);

$$[\text{H}_3\text{Y}^{3+}] = 0.02 \text{ M}; [\text{H}_2\text{Y}^{2+}] = 7.1 \times 10^{-6} \text{ M}; [\text{HY}^+] = 2.0 \times 10^{-10} \text{ M}; [\text{Y}^{3-}] = 1.1 \times 10^{-15} \text{ M}$$

Problema 2.8. Calcular el pH y las concentraciones de todas las especies en el equilibrio presentes en las siguientes disoluciones, todas ellas en concentración 0.01 M: a) cromato potásico; b) cisteinato sódico (Na_2Cis); c) etilendiamina (en) y d) tartrato sódico.

Res:

a) $\text{pH} = 9.3$; $[\text{CrO}_4^{2-}] \approx 0.01 \text{ M}$; $[\text{HCrO}_4^-] = 1.8 \times 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{CrO}_4] = 1.0 \times 10^{-15} \text{ M}$

b) $\text{pH} = 11.3$; $[\text{Cis}^{2-}] = 8.0 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{HCis}^-] = 2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{Cis}] = 2.5 \times 10^{-6} \text{ M}$;
 $[\text{H}_3\text{Cis}^+] = 7.9 \times 10^{-20} \text{ M}$;

c) $\text{pH} = 10.9$; $[\text{en}] = 9.2 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{Hen}^+] = 8.5 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{en}^{2+}] = 1.4 \times 10^{-7} \text{ M}$;

d) $\text{pH} = 8.2$; $[\text{Tar}^{2-}] = 0.01 \text{ M}$; $[\text{HTar}^-] = 1.6 \times 10^{-6} \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{Tar}] = 1.0 \times 10^{-11} \text{ M}$

Problema 2.9. Se añaden 0.001 mol de ácido glutámico a un litro de una disolución reguladora de $\text{pH} 7.0$. Calcular matemáticamente y gráficamente las concentraciones en el equilibrio de todas las especies pertenecientes a dicho sistema.

Res:

$$[\text{Glu}^{2-}] = 2.0 \times 10^{-6} \text{ M}; [\text{HGlu}^-] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}; [\text{H}_2\text{Glu}] = 1.6 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{H}_3\text{Glu}^+] = 2.0 \times 10^{-11} \text{ M}$$

Gráficamente: en el diagrama $\log C = f(\text{pH})$ trazar una vertical por $\text{pH} = 7.0$ y calcular las concentraciones en los puntos de corte con las líneas respectivas.

Especies intermedias

Problema 2.10. Una disolución 0.010 M de un anfólito HA^- tiene un pH de 5.5. Otra disolución 0.010 M de la sal Na_2A tiene un pH de 9.5. ¿Cuál será el pH y las concentraciones de todas las especies en el equilibrio de una disolución 0.1 M de ácido H_2A ?

Res: $\text{pH} = 2.5$; $[\text{HA}^-] = 3.2 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{A}] = 0.097 \text{ M}$; $[\text{A}^{2-}] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$

Problema 2.11. Calcular el valor del pH de las siguientes disoluciones de aminoácidos en concentración 0.002 M: a) arginina (H_2Arg); b) aspartato monosódico ($NaHAsp$) y c) tirosina (H_2Tir).

Res: a) $pH = 5.9$; b) $pH = 7.0$; c) $pH = 6.0$

Sales dobles

Problema 2.12. Calcular la concentración de todas las especies en equilibrio presentes en una disolución 0.01 M de borato amónico. ¿Se podría emplear esta disolución como reguladora de pH?

Res: $pH = 9.2$; $[HBO_2] = [NH_3] = [BO_2^-] = [NH_4^+] = 5.0 \times 10^{-3} M$; sí.

Problema 2.13. Calcular el pH y las concentraciones de las especies predominantes en una disolución preparada disolviendo 0.01 mol de fosfato triamónico en un litro de agua.

Res: $pH = 8.9$; $[HPO_4^{2-}] = [NH_3] \approx 0.01 M$; $[NH_4^+] = 0.02 M$; $[PO_4^{3-}] = 1.0 \times 10^{-5} M$

Mezclas de ácidos y de bases

Problema 2.14. Hallar el pH y las concentraciones de especies en la disolución resultante al mezclar las siguientes: a) 10 ml de ácido clorhídrico 0.1 M + 50 ml de ácido perclórico 0.2 M; b) 50 ml de hidróxido potásico 0.01 M + 50 ml de etanolamina 0.02 M; c) 50 ml de ácido benzoico 0.02 M + 50 ml de fenol 0.02 M y d) 50 ml de piridina 0.01 M + 50 ml de hidroxilamina 0.1 M.

Res:

a) $pH = 0.74$; $C_{Cl^-} = 0.017 M$; $C_{ClO_4^-} = 0.167 M$

b) $pH = 11.7$; $C_{K^+} = 5.0 \times 10^{-3} M$

$[HOCH_2CH_2NH_2] \approx 0.01 M$; $[HOCH_2CH_2NH_3^+] = 6.3 \times 10^{-5} M$

c) $pH = 3.1$;

$[C_6H_5 - COOH] = 9.2 \times 10^{-3} M$; $[C_6H_5 - COO^-] = 7.9 \times 10^{-4} M$; $[C_6H_5 - OH] \approx 0.01 M$

$[C_6H_5 - O^-] = 1.3 \times 10^{-9} M$

d) $pH = 9.4$; $[HPy^+] = 1.5 \times 10^{-7} M$; $[Py] \approx 5.0 \times 10^{-3} M$

$[NH_3OH^+] = 2.2 \times 10^{-5} M$; $[NH_2OH] \approx 0.05 M$

Problema 2.15. a) Calcular el pH de la disolución resultante al mezclar 500 ml de ácido oxálico 0.2 M con 500 ml de ácido fosfórico 0.02 M y b) Calcular las concentraciones de todas las especies en equilibrio si se ajusta el pH a 7.0 con hidróxido sódico, suponiendo que no existe variación de volumen.

Res:

$$\begin{aligned} a) \text{ pH} = 1.3; \quad [H^+]_{\text{total}} = 0.051 \text{ M} \quad ; \quad b) [H_2C_2O_4] = 4.0 \times 10^{-10}; [HC_2O_4^-] = 2.0 \times 10^{-4} \text{ M}; \\ [C_2O_4^{2-}] = 0.1 \text{ M}; [H_3PO_4] = 7.7 \times 10^{-8} \text{ M}; [H_2PO_4^-] = 6.1 \times 10^{-3} \text{ M}; \\ [HPO_4^{2-}] = 3.9 \times 10^{-3} \text{ M}; [PO_4^{3-}] = 1.9 \times 10^{-8} \text{ M} \end{aligned}$$

Mezclas de ácidos con bases: neutralización

Problema 2.16. Se dispone de una disolución A 0.050 M en HF y de otra disolución B 0.050 M en NH_3 . Calcular el pH de la disolución en los siguientes casos: a) cuando se mezclan 20 ml de A con 14 ml de B; b) cuando se mezclan 14 ml de A con 20 ml de B y c) cuando se mezclan 20 ml de A con 20 ml de B.

Res: a) pH = 3.6; b) pH = 8.8; c) pH = 6.2

Problema 2.17. Se disuelven 1.3310 g de ácido aspártico (H_2Asp) en 100 ml de agua. Suponiendo que no hay variación de volumen, calcular los valores de pH de las disoluciones resultantes al añadir: a) 1 mmol de ácido clorhídrico a 10 ml de la disolución anterior; b) 2 mmol de hidróxido sódico a 10 ml de la disolución inicial. c) ¿Qué volumen de ácido clorhídrico 0.1 M es necesario añadir a la disolución obtenida en el apartado b) para alcanzar un valor de pH de 10?

Res: pH_i = 3.0; a) pH = 1.6; b) pH = 11.5; c) V = 5 ml

Problema 2.18. Se mezclan distintas alícuotas de 50.0 ml de una disolución de ácido oxálico 0.01 M con los siguientes volúmenes de una disolución de borato sódico 0.005 M: a) 50.0 ml; b) 100.0 ml y c) 200.0 ml. Calcular en cada caso el pH y las concentraciones de todas las especies en equilibrio.

Res:

$$\begin{aligned} a) \text{ pH} = 2.6; \quad [H_2C_2O_4] = 2.0 \times 10^{-4} \text{ M}; \quad [HC_2O_4^-] = 4.8 \times 10^{-3} \text{ M}; \\ [C_2O_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}; \quad [HBO_2] = 2.5 \times 10^{-3} \text{ M}; \quad [BO_2^-] = 6.9 \times 10^{-10} \text{ M} \\ b) \text{ pH} = 3.4; \quad [H_2C_2O_4] = 2.2 \times 10^{-5} \text{ M}; \quad [HC_2O_4^-] = 2.9 \times 10^{-3} \text{ M}; \\ [C_2O_4^{2-}] = 3.8 \times 10^{-4} \text{ M}; \quad [HBO_2] = 3.3 \times 10^{-3} \text{ M}; \quad [BO_2^-] = 5.5 \times 10^{-9} \text{ M} \end{aligned}$$

c) $\text{pH} = 6.6$; $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 5.0 \times 10^{-11} \text{ M}$; $[\text{HC}_2\text{O}_4^-] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$;
 $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{HBO}_2] = 4.0 \times 10^{-3} \text{ M}$; $[\text{BO}_2^-] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$

Disoluciones reguladoras

Problema 2.19. Se tiene una disolución 0.1 M en glicolola (glicina) y 0.2 M en su sal sódica. a) ¿Cuál es el pH de dicha disolución? b) ¿Cuánto vale su capacidad reguladora?

Res: a) 10.1; b) $\beta = 0.154$

Problema 2.20. Se dispone de una disolución que contiene 0.1 mol de NaH_2AsO_4 y 0.02 mol de Na_2HAsO_4 en un litro de agua. a) Calcular el pH de esta disolución. Suponiendo que no hay variación de volumen, calcular: b) el pH de la disolución obtenida añadiendo 0.01 mol de HCl a 200 ml de la disolución anterior, y c) el pH de la disolución obtenida añadiendo 0.02 mol de NaOH a 200 ml de la primera disolución.

Res: a) $\text{pH} = 6.3$; b) $\text{pH} = 2.7$; c) $\text{pH} = 9.2$

Problema 2.21. Se dispone de 25 ml de una disolución reguladora $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ de pH 8.15, a la que se añaden 33 ml de HCl 0.1 M. Si el valor de pH de la nueva disolución es igual a 3.15, ¿cuál era la composición de la disolución inicial?

Res: $[\text{HPO}_4^{2-}] = 0.121 \text{ M}$; $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0.0136 \text{ M}$

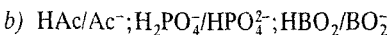
Problema 2.22. ¿Qué cantidad de NaOH debe añadirse a una disolución 0.01 M de ácido bórico para obtener un litro de disolución reguladora de pH 10?

Res.: 8.6 mmol NaOH

Problema 2.23. A partir de una mezcla de ácido fosfórico, ácido acético y ácido bórico, cada uno de ellos en concentración 0.2 M, se desean preparar tres disoluciones reguladoras distintas, de pH 4.5, 7.0 y 9.0, tomando en cada caso, y de forma independiente, 25.0 ml de la mezcla de ácidos, añadiendo NaOH 1.0 M hasta el pH adecuado, y enrasando finalmente con agua destilada hasta un volumen final de 50.0. Se pide: a) Calcular el pH de la mezcla inicial de ácidos. b) Indicar cuáles son las especies que constituyen la mezcla de mayor capacidad reguladora a cada valor de pH. c) Calcular el volumen de NaOH que será necesario añadir en cada caso.

Res:

a) $\text{pH} = 1.4$



c) 6.7 ml; 11.9 ml; 16.9 ml

Volumetrías

Problema 2.24. Una disolución de ácido nítrico se valora con 0.1825 g de tris (trihidroximetilamino)metano, $P_m = 121$), gastándose 24.3 ml del ácido. A continuación se utiliza dicha disolución valorada para determinar la concentración de otra disolución de amoniaco. Si una alícuota de 25.0 ml de esta última consume 13.4 ml del ácido nítrico para alcanzar el punto final, ¿cuáles son las concentraciones de todas las disoluciones? ¿Qué indicador se utilizaría en la última valoración?

Res: $C_{H^+} = C_{NO_3^-} = 0.062M$; $C_{NH_3} = 0.033 M$; Rojo de metilo (pH = 5.4)

Problema 2.25. Se desea conocer la concentración exacta de una disolución de hidroxilamina aproximadamente 0.1 M. Para ello se toman 20.0 ml de disolución y se hacen reaccionar con 20.0 ml de HCl 0.150 M, valorándose a continuación la disolución resultante con NaOH 0.100 M. Se pide: a) Dibujar la curva de valoración, calculando los pH al inicio y cuando se han añadido 10.0; 20.0; 30.0 y 40.0 ml de NaOH. b) Calcular el porcentaje de error relativo asociado al empleo de Azul de timol como indicador de punto final.

Res:

a) pH = 1.6 (inicio) ; 3.7 (10.0 ml) ; 6.0 (20.0 ml) ; 9.2 (30.0 ml) ; 12.1 (40.0 ml)

b) % Er = 0.14 % (por exceso)

Problema 2.26. El ácido HA tiene un valor de pK_a igual a 5.0, y la base B, un valor de pK_b igual a 5.0. Calcular el pH de 500 ml de disolución que contienen 100 mmol de HA y 50 mmol de B. ¿Cómo se podría valorar una alícuota de esta disolución?

Res: pH = 5.0; se valoraría con una base fuerte 0.100 M. En el p.eq. de HA, pH = 7.1.

Problema 2.27. Con los datos siguientes, calcular la constante de basicidad de la base valorada en cada caso: a) la disolución a valorar tiene un pH 8.1 cuando se han añadido 19.2 ml de ácido. Para alcanzar el punto de equivalencia hay que añadir 12.8 ml más. b) Cuando se ha valorado el 30% de la base, el pH de la disolución es 11.3. c) La base B^- se valora con HCl. En el punto de equivalencia, la concentración de HB es 0.500 M y el pH es 4.0.

Res: a) $pK_b = 5.7$; b) $pK_b = 3.1$; c) $pK_b = 6.3$

Problema 2.28. Se valoran 50.0 ml de una disolución de tetraborato sódico 0.2 M con ácido clorhídrico 0.200 M. Teniendo en cuenta la reacción de valoración: $B_4O_7^{2-} + 2H^+ + H_2O \rightarrow 4HBO_2$, calcular el pH en el punto de equivalencia y en la disolución obtenida tras la adición de 0.1 mmol de valorante en exceso.

Res: P. eq.: pH = 4.9; pH = 3.2

Problema 2.29. Dibujar de forma aproximada la curva de valoración que se obtendría al añadir ácido clorhídrico 0.100 M sobre 50.0 ml de etilendiamina (en) 0.1 M. Elegir el indicador o indicadores más apropiados para detectar el punto final de la valoración.

Res: pH = 11.5 ($x = 0$); 9.9 ($x = 0.5$); 8.5 ($x = 1$); 7.1 ($x = 1.5$); 4.3 ($x = 2$); 1.8 ($x = 2.5$)
Azul de bromofenol o Verde de bromocresol.

Problema 2.30. La glicina (HA) es un aminoácido, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, perteneciente a un sistema cuyos valores de pK_a sucesivos son 2.3 y 9.8. Estudiar las posibilidades de valoración de las especies H_2A^+ , HA y A^- en concentración 0.1 M, empleando un ácido fuerte o una base fuerte de la misma concentración, así como indicadores visuales de punto final. Calcular el pH en el punto o puntos de equivalencia. ¿Cuál sería el error relativo de la determinación en cada caso, si se utilizara un indicador con $pK_{\text{ind}} = \text{pH}_{\text{eq}}$ y el intervalo de viraje abarcara ± 1 unidades de pH?

Res: Se puede valorar H_2A^+ 0.1 M con una base fuerte y A^- 0.1 M con un ácido fuerte;
pH (p. eq.) = 6.1 en ambos casos; % $E_r = \pm 0.2\%$.

Problema 2.31. Se desean valorar 25.0 ml de ácido maleico (H_2Ma) 0.1 M con NaOH 0.100 M. a) Calcular los valores de pH de la disolución resultante tras la adición de 0; 12.5; 25.0; 37.5; 50.0 y 60.0 ml de valorante. b) Elegir el indicador más apropiado para detectar el punto final de la valoración.

Res:

a) pH = 1.5; 2.1; 4.1; 6.3; 9.4; 12.1

b) Azul de bromofenol (1.º p. eq.) y fenolftaleína (2.º p. eq.)

Problema 2.32. Se disuelve en 500 ml de agua una muestra de 1.367 g de hidróxido potásico comercial contaminada con K_2CO_3 y otras impurezas inertes. Una alícuota de 50.0 ml de esta disolución se trata con 40.0 ml de HCl 0.065 M y se hierve para eliminar el CO_2 , necesiándose posteriormente 10.9 ml de NaOH 0.045 M para neutralizar el exceso de ácido. A otra alícuota de 50.0 ml se le añade un exceso de BaCl_2 , precipitando totalmente el BaCO_3 . Al valorar la disolución resultante con el HCl anterior se consumen 32.0 ml. ¿Cuál es la composición porcentual de la muestra?

Res: 85.2% KOH; 1.5% K_2CO_3

Problema 2.33. Se disuelven en agua exactamente 0.7435 g de una mezcla sólida formada por Na_2CO_3 y NaHCO_3 , dando una disolución de pH 10.7. Calcular el porcentaje de ambas sales en la mezcla.

Res: 76.0% NaHCO_3 ; 24.0% Na_2CO_3

Problema 2.34. Se desea conocer la composición de tres disoluciones: a, b y c, cada una de las cuales puede contener HCl, H_3PO_4 y NaH_2PO_4 solos o en cualquier combinación compatible. Para ello

se valoran por separado con NaOH 0.120 M dos alícuotas de 50.0 ml de cada disolución, obteniéndose los siguientes resultados para cada indicador:

Disolución	NaOH, ml (NM)	NaOH, ml (Fna)
a)	31.9	49.0
b)	10.5	40.0
c)	24.7	24.7

Calcular la concentración, en mg ml^{-1} de soluto (o solutos), de las disoluciones analizadas.

Res:

- a) $1.3 \text{ mg ml}^{-1} \text{HCl} + 4.0 \text{ mg ml}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4$
 b) $2.5 \text{ mg ml}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4 + 5.5 \text{ mg ml}^{-1} \text{NaH}_2\text{PO}_4$
 c) $2.2 \text{ mg ml}^{-1} \text{HCl}$

Problema 2.35. Se analiza una muestra de bicarbonato amónico para uso industrial que contiene únicamente impurezas inertes. Para ello se añade NaOH en exceso sobre 0.6000 g de sal, se calienta, y el NH_3 destilado se recoge sobre 50.0 ml de HCl 0.2217 M. El exceso de ácido requiere entonces 17.4 ml de NaOH 0.2272 M para su valoración. a) ¿Cuál es la pureza de la sal expresada en %? b) Si a partir de la muestra analizada se prepara una disolución que contiene 0.1 mol de bicarbonato amónico en agua, ¿cuál será el pH de esta disolución?

Res: a) 93.7%; b) pH = 7.8

Problema 2.36. Una muestra de carne que pesa 2.350 g, cuyo contenido en proteínas está garantizado como mínimo en un 65%, se analiza por el método de Kjeldahl. Para ello se pone en digestión con ácido sulfúrico y a continuación se trata con exceso de hidróxido sódico, recogiendo el amoníaco liberado en 30.0 ml de ácido sulfúrico patrón (10.0 ml de esta disolución equivalen a 0.5150 g de carbonato sódico a neutralización completa). ¿Cuál es el volumen máximo de NaOH 0.345 M que debería consumirse en la valoración del exceso de ácido si la muestra está de acuerdo con la garantía? (Dato: $\% \text{N} \times 6.25 = \% \text{proteína}$.)

Res: 34.0 ml

Problema 2.37. En una muestra de ácido sulfúrico fumante se encontró un 1.2% de SO_2 además de los componentes habituales. La valoración de 0.475g de dicha muestra requirió 35.5 ml de hidróxido

sódico 0.297 M. Con estos datos, calcular: a) la riqueza ácida total de la muestra en % H_2SO_4 y b) las cantidades de SO_3 y de H_2SO_4 presentes en la misma.

Res:

$$a) 508 \text{ mg H}_2\text{SO}_4 \Rightarrow 107\% \text{ H}_2\text{SO}_4$$

$$b) 172 \text{ mg SO}_3 \Rightarrow 36.2\% \text{ SO}_3 \quad 298 \text{ mg H}_2\text{SO}_4 \Rightarrow 62.7\% \text{ H}_2\text{SO}_4$$

Problema 2.38. Se prepara una disolución patrón disolviendo 0.6500 g de óxido mercuríco en agua (Pm 216.6), en presencia de yoduro potásico en exceso. A esta disolución se le agregan 50.0 ml de una disolución de ácido clorhídrico de concentración desconocida, requiriendo la disolución resultante 11.4 ml de NaOH 0.113 M para su neutralización. a) Calcular la molaridad del ácido. b) ¿Cuántos mg de NaOH equivalen a 1.0 ml del HCl anterior?

$$\text{Res: } a) 0.146 \text{ mol l}^{-1}; \quad b) 5.8 \text{ mg NaOH}$$

Problema 2.39. Una muestra de 0.8000 g de ftalato ácido de potasio valora con NaOH, gastándose 23.7 ml. Si el valorante empleado tiene una concentración tal que 10.8 ml del mismo equivalen a 6.8 ml de H_2SO_4 0.128 M, calcular la pureza de la muestra.

$$\text{Res: } 97.3\%$$

Problema 2.40. Un cristal de calcita, CaCO_3 , de 1.500 g, se disolvió en ácido clorhídrico en exceso, eliminándose de la disolución en CO_2 por ebullición. A continuación, el exceso de ácido se valoró con una disolución de NaOH. El volumen de HCl usado fue de 46.5 ml, y para valorar el ácido en exceso se gastaron 2.2 ml de base. Si en una valoración aparte, 42.0 ml de la base gastaron 47.3 ml de HCl, calcular las concentraciones de ácido y de base.

$$\text{Res: } M_{\text{HCl}} = 0.682 \text{ mol l}^{-1}; \quad M_{\text{NaOH}} = 0.768 \text{ mol l}^{-1}$$

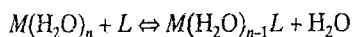
EQUILIBRIO DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS

- 3.1. Definiciones
 - 3.2. Cálculo de concentraciones en el equilibrio
 - 3.3. Constantes condicionales
 - 3.4. Volumetrías basadas en las reacciones de formación de complejos
 - 3.5. Ejemplos resueltos
- Problemas

3.1. Definiciones

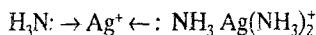
Complejo. Sustancia formada por asociación de dos o más especies simples cada una de las cuales puede existir individualmente en ciertas condiciones específicas.

Reacción de formación de complejos en disolución acuosa. Aquella en que una o varias moléculas del disolvente son reemplazadas por otras especies químicas denominadas ligandos (L):



M se denomina ion metálico central. Las moléculas del disolvente pueden ser reemplazadas sucesivamente por más ligandos hasta formar el complejo ML_n . El número máximo de ligandos, n , se denomina *número o índice de coordinación*.

Ligando monodentado. Molécula o ion que se une al átomo central por una única posición. Ejemplo: NH_3



Ligando polidentado. Molécula que se une al ion central por más de una posición. Ejemplo: $NH_2-(CH_2)_2-NH_2$.

Quelato. Complejo constituido por un ligando multidentado que se une a un ion central con la formación de un anillo, y de estabilidad notablemente superior a la de los complejos que contienen ligandos monodentados. Ejemplo: AEDT (ácido etilendiaminotetraacético).

Complejo mononuclear. Complejo formado por la unión de n ligandos a un solo átomo central (M_n).

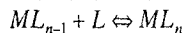
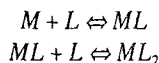
Complejo polinuclear o multicentrado. Complejo con varios centros metálicos (M_mL_n o $M_{m_x}N_xL_n$, si los átomos centrales son diferentes).

Complejo mixto. Complejo formado cuando dos o más tipos de ligandos se coordinan a un ion central ($M_mL_nA_p$, L y A son ligandos).

Complejo lábil. Complejo que, independientemente de su estabilidad, se forma y se disocia de forma rápida.

Complejo inerte. Complejo que, independientemente de su estabilidad, se forma y se disocia de forma lenta.

Complejos sucesivos. Si el número total de grupos donadores en un ligando es menor que el número de coordinación de un ion metálico, se produce la formación de complejos sucesivos hasta que todas las posiciones de coordinación (n) sobre el ion metálico estén ocupadas:



El equilibrio de cada etapa sucesiva viene expresado por una constante de estabilidad o formación sucesiva:

$$K_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}; \quad K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]} \dots K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]} \quad [3.1]$$

Constante de estabilidad global (β). Constante que caracteriza el equilibrio global:

$$M + nL \rightleftharpoons ML_n$$

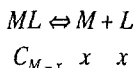
$$\beta_n = K_1 K_2 \dots K_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad [3.2]$$

3.2. Cálculo de concentraciones en el equilibrio

De forma análoga a lo que ocurría en el equilibrio ácido-base, la construcción de diagramas logarítmicos, en este caso $\log C-pL$, ayuda en ocasiones a la resolución simplificada de los problemas de equilibrio que se presentan. La forma de construir dichos diagramas se recoge en el Apéndice 7.

3.2.1. Sistemas de índice de coordinación la unidad

Supóngase una disolución de un complejo del tipo ML . Este complejo se disocia en las especies M y L en concentraciones iguales, cumpliéndose que:



y, por tanto:

$$K = \frac{[ML]}{[M][L]} = \frac{C_M - x}{x^2} \quad [3.3]$$

Si la disociación del complejo no es grande, x puede despreciarse frente a C_M .

Si en disolución existe un exceso de ligando (situación muy habitual en Química analítica), la concentración total de L será la que proviene de la disociación del complejo (afectada ahora por el efecto de ion común) que es igual a $[M]$, más el exceso presente, C_L :

$$[L] = C_L + [M]$$

de donde:

$$K = \frac{[ML]}{[M][L]} = \frac{C_M - [M]}{[M](C_L + [M])} \quad [3.4]$$

En el caso habitual en que $C_L \gg [M]$, la ecuación anterior se simplifica a:

$$[M] = \frac{C_M}{K C_L} \quad [3.5]$$

El razonamiento es totalmente análogo en caso de existir un exceso de M .

3.2.2. Sistemas de índice de coordinación superior a la unidad

El cálculo de las concentraciones en el equilibrio se resuelve, de forma general, planteando un balance de masa para el catión y otro para el ligando (Burriel, p. 214), de forma que se llega a la ecuación denominada *balance de ligando* que expresa la siguiente: *suma de las concentraciones de las especies que se forman ganando átomos o moléculas de ligando a partir de la especie original que se pone en disolución, más la concentración de L libre, igual a la suma de las concentraciones de las especies que se forman perdiendo átomos o moléculas de ligando a partir de dicha especie original*. En ambos términos de la ecuación se ha de considerar el número de ligandos ganados o perdidos a partir de la especie original.

Así, supóngase una disolución de un complejo de estequiometría 1:3, ML_3 . Dicho complejo se disocia liberando ML_2 , ML , M y L de forma análoga a un ácido triprótico. La ecuación del balance de ligando que resuelve el equilibrio es:

$$[L] = [ML_2] + 2[ML] + 3[M] \quad [3.6]$$

Habitualmente, la primera disociación del complejo es más fuerte que las demás, o lo que es lo mismo $K_1 > K_2 > K_3$, por lo que la ecuación [3.6] puede, en muchas ocasiones, simplificarse a:

$$[L] = [ML_2] \quad [3.7]$$

Esta igualdad se sustituye en las constantes de equilibrio para obtener las concentraciones de todas las especies en disolución. Sin embargo, con complejos que tengan constantes de formación parecidas es necesario utilizar la ecuación [3.6] completa o casi completa. La utilización de los diagramas $\log C-pL$ ayuda en estos casos a comprobar en qué medida se puede simplificar dicha ecuación.

Supóngase que en disolución se tiene una especie intermedia, por ejemplo la ML_2 del sistema ML_3 considerado anteriormente. Aplicando el balance de ligando, se obtiene ahora:

$$[ML_3] + [L] = [ML] + 2[M] \quad [3.8]$$

ecuación que en la mayoría de los casos se puede simplificar a:

$$[ML_3] = [ML] \quad [3.9]$$

En estos casos la resolución gráfica de los problemas permite comprobar fácilmente la posibilidad de despreciar las concentraciones de las especies minoritarias en la zona del complejo considerado (el que inicialmente se pone en disolución).

3.3. Constantes condicionales

Definición: constantes que dependen de las condiciones experimentales y que tienen en cuenta las reacciones colaterales, secundarias o parásitas del ion metálico central, del ligando y del propio complejo. Supóngase el equilibrio global $M + nL \rightleftharpoons ML_n$; se define la constante condicional de estabilidad del complejo ML_n mediante la expresión:

$$K'_{ML_n} = \frac{[ML_n]'}{[M]' [L]'^n} \quad [3.10]$$

donde $[M]'$ es la concentración total del ion metálico que no ha reaccionado con el ligando L , es decir, la suma de las concentraciones de todas las especies que contienen el ion metálico excluyendo las de las especies formadas con L ; $[L]'$ es la concentración total de ligando que no ha reaccionado con el ion metálico M , es decir, la suma de las concentraciones de todas las especies que contienen el ligando excepto las formadas con el ion metálico M . $[ML_n]'$ es, asimismo,

la suma de las concentraciones de todas las especies que contengan el complejo ML_n .

Relación con la constante aparente. Para relacionar las constantes condicionales con las aparentes recogidas en las tablas es necesario introducir los denominados *coeficientes α de reacciones colaterales o parásitas*, que se definen como la relación entre la concentración total definida anteriormente y la concentración libre de la especie en cuestión:

$$\alpha_M = \frac{[M]'}{[M]}; \quad \alpha_L = \frac{[L]'}{[L]}; \quad \alpha_{ML_n} = \frac{[ML_n]'}{[ML_n]} \quad [3.11]$$

El coeficiente α es una medida de la extensión en la que se producen las reacciones secundarias; si no las hay, y el catión M y el ligando L reaccionan únicamente entre ellos, entonces $\alpha_M = 1$ y $\alpha_L = 1$. Cuando hay reacciones parásitas $\alpha > 1$.

Sustituyendo los valores de $[ML_n]'$, $[M]'$ y $[L]'$ en la expresión de la constante condicional resulta:

$$\begin{aligned} K'_{ML_n} &= \frac{[ML_n]'}{[M]' [L]'^n} = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \times \frac{\alpha_{ML_n}}{\alpha_M \alpha_L^n} = \\ &= K_{ML_n} \frac{\alpha_{ML_n}}{\alpha_M \alpha_L^n} \end{aligned} \quad [3.12]$$

o bien:

$$\log K'_{ML_n} = \log K_{ML_n} + \log \alpha_{ML_n} - \log \alpha_M - n \log \alpha_L \quad [3.13]$$

Factores que intervienen en la constante condicional de estabilidad. Los factores que intervienen esencialmente en la existencia de reacciones colaterales son:

- el pH de la disolución;
- la presencia de agentes complejantes o de iones metálicos diferentes de aquellos que forman el complejo principal considerado.

3.4. Volumetrías basadas en las reacciones de formación de complejos

Para que una reacción de formación de complejos sea adecuada para su uso en volumetría ha de satisfacer los mismos requisitos que todos los demás métodos de análisis volumétrico. La reacción de formación de complejos ha de ser rápida, estequiométrica y ha de poseer las propiedades adecuadas para la aplicación de los diversos sistemas de detección del punto final. Los puntos importantes a retener en estas valoraciones son: a) la elección de un valorante formador de complejos apropiado; b) la elección de las condiciones experimentales que proporcionen una valoración óptima (esto incluye fundamentalmente el control del pH y de la presencia de ligandos secundarios competitivos); c) la selección de un método apropiado para detectar el punto final de la valoración.

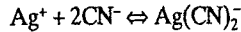
Con respecto a la elección de un valorante apropiado hay que decir que, en general, los ligandos monodentados no lo son. Este tipo de ligandos suele formar con los iones metálicos una serie de complejos por etapas, cada una de las cuales viene definida por su constante de estabilidad correspondiente. Normalmente, sus valores son pequeños y muy parecidos los unos a los otros, de modo que la reacción de valoración no involucraría una estequiometría claramente definida y por consiguiente no se observaría con facilidad el punto estequiométrico. No obstante existen algunos pocos ejemplos de interés de valoraciones de formación de complejos en las que interviene un ligando monodentado, como se verá a continuación.

3.4.1. Volumetrías de formación de complejos con ligandos monodentados

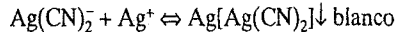
- *Determinación directa de CN⁻. Método de Liebig*

Reacción de valoración: se valora la disolución que contiene CN⁻ con una disolución patrón

de AgNO₃, formándose el complejo 1:2 incoloro soluble:



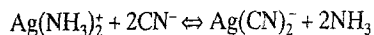
Detección de punto final: después de añadida la cantidad estequiométrica de Ag⁺, el primer exceso de valorante da lugar a una turbidez permanente por formación de dicianoargentato de plata, poco soluble:



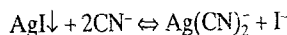
Una variante de este método es el denominado *método de Liebig-Déniges*, en el que la valoración se lleva a cabo en medio amoniacal con KI como indicador. El NH₃ forma con Ag⁺ el complejo Ag(NH₃)₂⁺, menos estable que el complejo de Ag⁺ con CN⁻, pero lo suficientemente estable para impedir la precipitación de Ag[Ag(CN)₂]. Por lo tanto, en la *reacción de valoración* se forma Ag(CN)₂⁻ igual que en el método de Liebig, pero la *detección del punto final* se observa por aparición de un precipitado amarillo vivo de AgI, en lugar del precipitado blanco de Ag[Ag(CN)₂].

- *Determinación de Ag⁺*

Reacción de valoración: se agrega un exceso conocido de una disolución patrón de KCN a la disolución de Ag⁺ a valorar; la cantidad de CN⁻ que no ha reaccionado se valora por retroceso con una disolución patrón de AgNO₃. Otra posibilidad es añadir NH₃ y una pequeña cantidad de KI a la disolución de la muestra y valorarla con CN⁻ patrón:

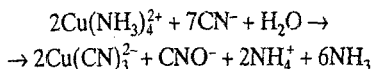


Detección de punto final: en el punto de equivalencia, el CN⁻ reacciona con el AgI que estaba en suspensión durante la valoración y la disolución pierde su turbidez amarilla:



- **Determinación de Cu^{2+}**

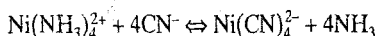
Reacción de valoración: se valora en disolución amoniacal con disolución patrón de KCN:



Detección de punto final: desaparición del color azul característico del complejo amoniacal.

- **Determinación de Ni^{2+}**

Reacción de valoración:



Detección de punto final: una pequeña cantidad de AgI en suspensión sirve como indicador del punto final. Cuando todo el Ni^{2+} ha reaccionado con el CN^- , el CN^- añadido en exceso reacciona con AgI disolviéndose y desapareciendo la turbidez.

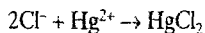
- **Determinación de aniones**

Algunos aniones como Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , etc. forman complejos estables con $\text{Hg}(\text{II})$. Las sales de $\text{Hg}(\text{II})$ completamente disociadas pueden utilizarse como valorantes para la determinación volumétrica de dichos aniones. Las disoluciones valorantes de $\text{Hg}(\text{II})$ se normalizan con KCN o NaCl puros.

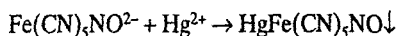
Ejemplos:

- **Determinación de Cl^-**

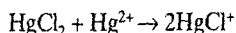
Reacción de valoración:



Detección de punto final: en presencia de nitroprusiato sódico, el primer exceso de Hg^{2+} produce aparición de turbidez blanca:

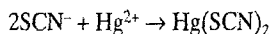


debiendo hacerse una corrección en blanco debido al pequeño error de punto final debido a la reacción:

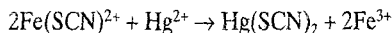


- **Determinación de SCN^-**

Reacción de valoración:



Detección de punto final: se emplea alumbre férrico como indicador, dando lugar a la formación de $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$, rojo. El punto final se detecta por la desaparición de dicho color rojo:



- **Determinación de CN^-**

Reacción de valoración: se añade un exceso de disolución patrón de $\text{Hg}(\text{II})$ y el exceso de Hg^{2+} se valora por retroceso con disolución patrón de SCN^- y alumbre férrico como indicador. La presencia de $\text{Hg}(\text{CN})_2$ en disolución no interfiere, pues está bastante menos disociado que el $\text{Hg}(\text{SCN})_2$.

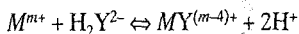
3.4.2. Volumetrías de formación de complejos con ácidos aminopolicarboxílicos

Los ácidos aminopolicarboxílicos, y en particular el AEDT, se emplean profusamente como reactivos valorantes formadores de complejos. Se han establecido procedimientos volumétricos de determinación de casi todos los cationes metálicos y de muchos aniones. Las razones para esta gran versatilidad son:

- a) El AEDT forma complejos de estequiometría 1:1 estables con los cationes metálicos.

- b) La sal disódica del AEDT, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, es aceptable como un patrón primario por lo que es muy fácil de usar.
- c) Todos los complejos ion metálico-AEDT son solubles y la mayoría se forman rápidamente.
- d) El punto final se detecta fácilmente por métodos químicos o instrumentales.
- e) La valoración es adecuada para un margen de concentraciones desde semimicro hasta macro.

Si se usa $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ como valorante, la reacción de valoración será:



con lo que la reacción será muy sensible al pH y todos los procedimientos en los que se emplea el AEDT como valorante se realizan en presencia de un sistema regulador de pH con suficiente capacidad amortiguadora. Además, dicho sistema regulador de pH sirve, en ocasiones, para evitar la precipitación de los hidróxidos metálicos.

A) Métodos de valoración

- *Valoración directa. Construcción de una curva de valoración*

Como ejemplo se tratará la valoración de 50.0 mL de Zn^{2+} 0.100 M con AEDT 0.100 M en un medio formado por una disolución reguladora $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ de pH 10.0, suponiendo que la concentración de NH_3 libre en el equilibrio es 0.100 M. En estas condiciones:

$$\log K' = \log K - \log \alpha_{\text{Zn}^{2+}(\text{NH}_3)} - \log \alpha_{\text{Y}^{4-}(\text{H}^+)} \quad [3.14]$$

El cálculo de los coeficientes α ($\alpha_{\text{Zn}} = 10^{5.5}$ y $\alpha_{\text{Y}} = 10^{10}$) permite obtener un valor para la constante condicional del complexonato de Zn en las condiciones mencionadas, de $10^{9.9}$.

La construcción de la curva de valoración teórica se lleva a cabo calculando los valores de la concentración de Zn^{2+} libre, en forma de pZn, y representándolos en función del volumen de AEDT añadido desde la bureta.

Para 0 ml añadidos de AEDT:

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{[\text{Zn}^{2+}]'}{\alpha_{\text{Zn}^{2+}}} = \frac{0.100}{10^{5.5}} = 10^{-6.5} \text{ M} \quad [3.15]$$

de donde, pZn = 6.5.

Para 25.0 ml de AEDT añadidos: considerando que el complejo de ZnAEDT se forma cuantitativamente, la $[\text{Zn}^{2+}]'$ es 0.033 M (2.50 mmoles/75.0 ml), luego:

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{[\text{Zn}^{2+}]'}{\alpha_{\text{Zn}^{2+}}} = \frac{0.033}{10^{5.5}} = 10^{-7.0} \text{ M} \quad [3.16]$$

y pZn = 7.0.

Para 50.0 ml de AEDT añadidos: en este momento se alcanza el punto estequiométrico de la valoración. El volumen total de disolución es de 100 ml y, puesto que la constante de formación del complejo es grande, puede suponerse que la cantidad de complejo disociada es despreciable en comparación con la concentración del complejo. Por consiguiente:

$$[\text{ZnY}^{2-}] = \frac{0.100 \times 50.0}{100} = 5.0 \times 10^{-2} \text{ M} \quad [3.17]$$

Por otra parte, como la concentración total de AEDT sin complejar es igual a la concentración total de Zn (II) sin complejar:

$$K' = 10^{9.9} = \frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} = \frac{5.0 \times 10^{-2}}{[\text{Zn}^{2+}]^2} \quad [3.18]$$

luego $[\text{Zn}^{2+}]^2 = 10^{-11.2}$ y $[\text{Zn}^{2+}]' = 10^{-5.6}$ M; por tanto:

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{[\text{Zn}^{2+}]'}{\alpha_{\text{Zn}^{2+}}} = \frac{10^{-5.6}}{10^{5.5}} = 10^{-11.1} \text{ M} \quad [3.19]$$

y $p\text{Zn} = 11.1$.

Para 75.0 ml de AEDT añadidos: habrá un exceso de AEDT de 2.50 mmoles en 125 ml de disolución, luego $[\text{Y}^{4-}]' = 0.020 \text{ M}$. La concentración total de complejo será 0.040 M (5.00 mmoles/125 ml). Por consiguiente:

$$[\text{Zn}^{2+}]' = \frac{0.040}{10^{9.9} \times 0.020} = 10^{-9.6} \text{ M} \quad [3.20]$$

y

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{[\text{Zn}^{2+}]'}{\alpha_{\text{Zn}^{2+}}} = \frac{10^{-9.6}}{10^{5.5}} = 10^{-15.1} \text{ M} \quad [3.21]$$

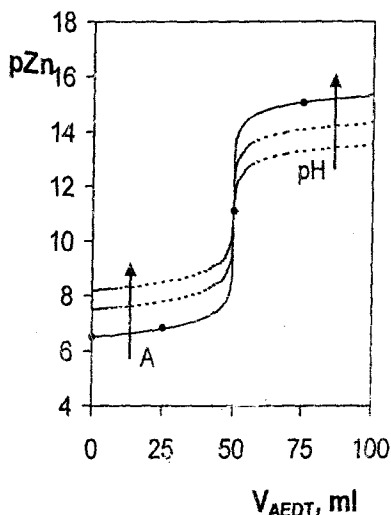


FIGURA 3.1. Curva de valoración de Zn(II) 0.100 M con AEDT 0.100 M en medio $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ de pH 10.0; $[\text{NH}_3] = 0.100 \text{ M}$. (---) Influencia del pH y de la presencia de un ligando secundario A.

La figura 3.1 muestra la curva de valoración obtenida. En la misma figura se ilustra de un

modo cualitativo el efecto de un ligando secundario y del pH sobre la valoración. A medida que la concentración de ligando secundario (NH_3 en este caso) aumenta, la parte de la curva de valoración que precede al punto estequiométrico aumenta ($\alpha_{\text{Zn}} \uparrow \Rightarrow [\text{Zn}^{2+}] \downarrow$ y $p\text{Zn} \uparrow$). Por el contrario, una disminución del pH hace bajar la porción de la curva pasado el punto estequiométrico ($K' \downarrow \Rightarrow [\text{Zn}^{2+}] \uparrow \Rightarrow [\text{Zn}^{2+}] \uparrow$ y $p\text{Zn} \downarrow$). En consecuencia, si la valoración se lleva a cabo a un pH considerablemente más bajo que el pH óptimo en presencia de un ligando secundario, el salto de pM se ve fuertemente disminuido.

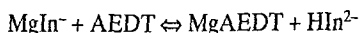
B) Detección del punto final

Los métodos para la detección del punto final de las valoraciones complexométricas abarcan tanto una respuesta visual como instrumental.

• Detección visual del punto final. Indicadores metalocrómicos

Los indicadores metalocrómicos son sustancias capaces de formar complejos estables de color intenso con muchos iones metálicos de interés analítico. La combinación de su capacidad formadora de complejos con el hecho de comportarse también como indicadores ácido-base es la que permite obtener el comportamiento de indicador deseado en las valoraciones complexométricas. Así, uno de los indicadores de este tipo más usado es el NET, ácido triprótico que puede escribirse como H_3In . En medio acuoso la disociación del primer protón es prácticamente completa. Las otras dos tienen valores de pK_a de 6.3 y 11.5, respectivamente. Por debajo de pH 6.3, una disolución de NET tiene un color rojizo, entre pH 6.3 y 11.5 es azul y por encima de pH 11.5 tiene un color anaranjado. El NET forma complejos estables de estequiometría 1:1 de color rojo vino con muchos iones metálicos, por ejemplo con Mg^{2+} . La valoración de este catión con AEDT se lleva a cabo en presencia de un regulador $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ (pH 9.5-10). Por consi-

guiente, la disolución a valorar tendrá un color rojo vino antes de llegar al punto de equivalencia debido al complejo MgNET. Cuando se agregue el primer exceso ligero de valorante, el color de la disolución se vuelve azul vivo ya que la formación del complejo MgAEDT libera la especie HIn^{2-} conforme a la reacción de desplazamiento:



Obviamente, los complejos ion metálico-indicador deben ser estables pero menos que los correspondientes complejos metal-AEDT, con objeto de que pueda observarse un cambio de color notable por desplazamiento del ligando del complejo metal-indicador. Para conseguir un punto final satisfactorio, la relación $K_{M\text{-AEDT}}/K_{M\text{-Ind}}$ debe alcanzar como mínimo un valor de 10^4 .

• Detección instrumental del punto final

La formación de complejos de color intenso entre los indicadores metalocrómicos y los iones metálicos permite emplear la *espectrofotometría* como medio para la localización precisa de puntos finales de valoraciones complexométricas.

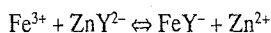
Por otra parte, puesto que a lo largo de una valoración complexométrica no hay cambio en el estado de oxidación del ion a valorar, puede seguirse dicha valoración *potenciométricamente* introduciendo en la disolución un electrodo indicador que permita determinar el valor de *pM*. Puesto que la concentración de ion metálico disminuye durante la valoración, el potencial del electrodo indicador también cambia (ley de Nernst). En las proximidades del punto de equivalencia el *pM* cambia abruptamente produciendo un cambio brusco del potencial. Este potencial se mide frente a un electrodo de referencia.

• Otros métodos

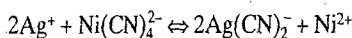
Valoración por retroceso. Los metales que forman complejos con AEDT con lentitud, o pre-

cipitan al pH que exige la valoración, o no reaccionan con los indicadores, pueden determinarse por adición de una cantidad medida en exceso de AEDT patrón, valorando luego por retroceso el exceso de AEDT con una disolución patrón de Mg^{2+} o de Zn^{2+} hasta la aparición del complejo coloreado metal-indicador.

Desplazamiento del ion metálico. Si una disolución de un ion metálico que forma con AEDT un complejo más estable que el de Mg^{2+} o Zn^{2+} se trata con una disolución de este complejo, tiene lugar una sustitución y los iones Mg^{2+} o Zn^{2+} pueden valorarse después con AEDT patrón. Por ejemplo:

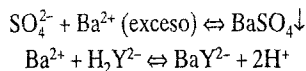


El Zn^{2+} liberado, que es de forma indirecta equivalente a la cantidad de Fe^{3+} , se valora con AEDT y NET como indicador. Una variación de este método consiste en utilizar otros complejos distintos de los de AEDT, de los que se libera el catión que después se valora con AEDT. Por ejemplo, el ion Ag^+ no se valora directamente con AEDT, pero desplaza al ion Ni^{2+} del $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$:

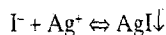


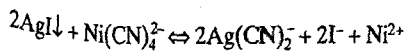
el Ni^{2+} se valora con AEDT, determinándose así la cantidad de Ag^+ .

Determinación de aniones. Algunos aniones que forman sales insolubles con los cationes pueden determinarse por adición de una cantidad medida de disolución patrón del catión en exceso, valorando luego el catión sin reaccionar con AEDT. Por ejemplo:



Otra posibilidad, en el caso de que el catión no pueda valorarse directamente con AEDT, es el desplazamiento de un catión que pueda valorarse:





El Ni^{2+} se valora después con AEDT.

C) Error de valoración en las valoraciones complexométricas

El error relativo en una valoración complexométrica depende de C_M , de K'_{ML} y de $\Delta pM'$. Con respecto a los dos primeros parámetros, al diluir se acorta la región de mayor pendiente de la curva de valoración, mientras que ya se vio que al disminuir K'_{ML} ocurre un fenómeno análogo. Respecto a $\Delta pM'$, éste representa la diferencia entre pM' teórico y en el punto final. Cuando se utilizan indicadores visuales, la exactitud alcanzada está comprendida normalmente entre ± 0.2 y ± 0.5 unidades de pM' . Cuando se emplean medidas potenciométricas o colorimétricas el error es menor, ya que el punto final puede detectarse con un $\Delta pM'$ de ± 0.1 .

Para calcular el error relativo asociado al error absoluto ($\Delta pM'$) indicado en cada caso, se utiliza la siguiente expresión:

$$E_r = \frac{cte. \Delta pM'}{(C_M K'_{ML})^{1/2}} \quad [3.22]$$

en la que se aprecia cómo el error depende directamente de $\Delta pM'$, e inversamente de C_M y de K' . La representación de esta ecuación, en forma de porcentaje, sobre papel semilogarítmico, proporciona un ábaco o conjunto de rectas para distintos valores de $\Delta pM'$ (figura 3.2), a partir del cual puede calcularse, por ejemplo, la K' que debe poseer un complejo para que el error no sobrepase un determinado tanto por ciento, o qué indicador (con qué $\Delta pM'$) se debe utilizar para obtener un cierto % de E_r , conocidos C_M y K'_{ML} .

Con ayuda de este ábaco puede verse que el uso de indicadores visuales permite valorar sistemas con $K' \geq 10^8$ a concentraciones $C_M \geq 10^{-3}$ M con errores comprendidos entre ± 0.5 y el 1%.

Los métodos instrumentales de detección del punto final permitirán la valoración de sistemas con $C_M \geq 10^{-5}$ M y $K' \geq 10^5$ con % E_r del mismo orden.

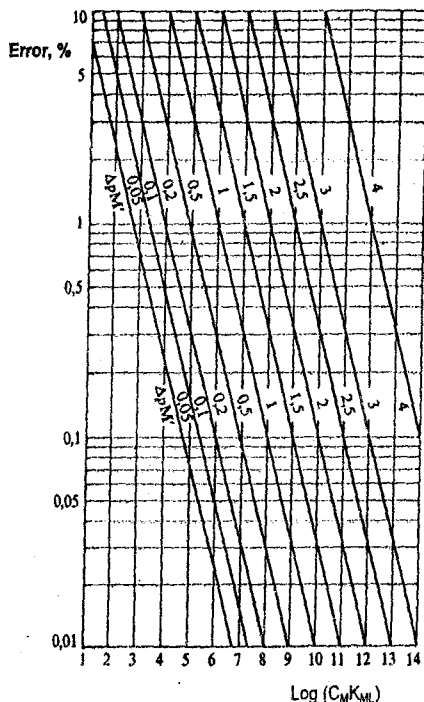


FIGURA 3.2. Variación del porcentaje de error relativo de una valoración complexométrica en función de $\log(C_M K_{ML})$ para distintos valores de $\Delta pM'$.

3.5. Ejemplos resueltos

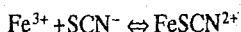
Sistemas de índice de coordinación la unidad

Ejemplo 3.1. Se mezclan disoluciones de Fe^{3+} 1.0×10^{-3} M y de SCN^- 0.01 M, formándose el complejo FeSCN^{2+} , que tiene una coloración roja visible a partir de una concentración 3.2×10^{-6} M. Suponiendo que no se forman complejos de estequiometría superior a las indicadas: a) Calcular la composición de la disolución inicial. b) ¿Cuánto ion F^- es necesario añadir a esta disolución

para hacer desaparecer la coloración roja por formación del complejo FeF^{2+} , incoloro?

Solución:

a) En la disolución inicial ocurre la reacción:



Aunque la constante de formación no es muy alta ($\log K = 3.0$), la formación del complejo será prácticamente cuantitativa, debido a la presencia de un gran exceso de tiocianato.

Planteando los balances de masa:

$$C_{\text{Fe}^{3+}} = 0.001 \text{ M} = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeSCN}^{2+}]$$

$$C_{\text{SCN}^-} = 0.01 \text{ M} = [\text{SCN}^-] + [\text{FeSCN}^{2+}]$$

se obtiene:

$$[\text{FeSCN}^{2+}] = 0.001 - [\text{Fe}^{3+}]$$

$$[\text{SCN}^-] = 0.01 - [\text{FeSCN}^{2+}] =$$

$$= 0.01 - 0.001 + [\text{Fe}^{3+}] = 0.009 + [\text{Fe}^{3+}] \cong 0.009 \text{ M}$$

Sustituyendo en el valor de la constante:

$$10^{3.0} = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{SCN}^-]} = \frac{0.001 - [\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{3+}] \cdot 0.009}$$

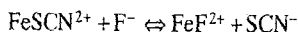
Despejando:

$$[\text{Fe}^{3+}] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{FeSCN}^{2+}] = 0.001 - 1.0 \times 10^{-4} = 9.0 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{SCN}^-] = 0.01 - 9.0 \times 10^{-4} = 9.1 \times 10^{-3} \text{ M}$$

b) Ahora, la reacción que tiene lugar es:



con una constante:

$$K = \frac{[\text{FeF}^{2+}][\text{SCN}^-]}{[\text{FeSCN}^{2+}][\text{F}^-]}$$

Para calcular el valor de dicha constante, se multiplica y divide por $[\text{Fe}^{3+}]$, quedando:

$$K = \frac{K_{\text{FeF}^{2+}}}{K_{\text{FeSCN}^{2+}}} = \frac{10^{5.3}}{10^{3.0}} = 10^{2.3}$$

Los balances de masa son:

$$C_{\text{Fe}^{3+}} = 0.001 \text{ M} = [\text{FeSCN}^{2+}] + [\text{FeF}^{2+}]$$

$$C_{\text{SCN}^-} = 0.01 \text{ M} = [\text{SCN}^-] + [\text{FeSCN}^{2+}]$$

$$C_{\text{F}^-} = [\text{F}^-] + [\text{FeF}^{2+}]$$

Para que desaparezca la coloración del complejo FeSCN^{2+} , su concentración tiene que ser, como máximo, $3.2 \times 10^{-6} \text{ M}$. Por tanto:

$$[\text{FeF}^{2+}] = 0.001 - [\text{FeSCN}^{2+}] =$$

$$= 0.001 - 3.2 \times 10^{-6} \cong 0.001 \text{ M}$$

$$[\text{SCN}^-] = 0.01 - [\text{FeSCN}^{2+}] \cong 0.01 \text{ M}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante:

$$10^{2.3} = \frac{0.001 \times 0.01}{3.2 \times 10^{-6} [\text{F}^-]} ; [\text{F}^-] = 0.016 \text{ M}$$

Habrà que añadir:

$$C_{\text{F}^-} = [\text{FeF}^{2+}] + [\text{F}^-] = 0.001 + 0.016 = 0.017 \text{ M}$$

Sistemas de índice de coordinación superior a la unidad

Ejemplo 3.2. Se añade $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ a una disolución de Ag^+ 0.01 M hasta una relación de concentraciones: a) $C_L = C_M$ y b) $C_L = 2C_M$. Establecer los

balances correspondientes y calcular gráfica y matemáticamente las concentraciones de todas las especies en el equilibrio.

Solución:

Las constantes de equilibrio para el sistema $\text{Ag}^+/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ son: $\log \beta_1 = 8.8$ y $\log \beta_2 = 13.5$.

A partir de éstas se calcula la constante de disociación sucesiva $\log K_2 = 13.5 - 8.8 = 4.7$.

Con estos datos se ha realizado la solución gráfica del problema, con el resultado que aparece en el Apéndice 7.

Para resolver matemáticamente, hay que tener en cuenta que las reacciones que conducen a la formación del complejo 1:1 y al complejo 1:2 son ambas cuantitativas ($\log K > 10^4$), por lo que al mezclar una disolución de Ag^+ con $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ en una proporción $C_L = C_M$ se obtendrá una concentración equivalente del complejo AgS_2O_3^- , y lo mismo ocurrirá para la proporción $C_L = 2C_M$ respecto al complejo $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$.

a) Para una relación $C_L = C_M$, los balances de masa son:

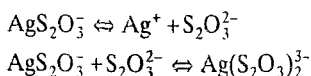
$$\begin{aligned} C_{\text{Ag}^+} &= 0.01\text{M} = \\ &= [\text{Ag}^+] + [\text{AgS}_2\text{O}_3^-] + [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}] \\ C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} &= C_{\text{Ag}^+} = \\ &= [\text{AgS}_2\text{O}_3^-] + 2[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}] + [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] \end{aligned}$$

Combinando estos balances queda:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] + [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]$$

que es el balance de ligando correspondiente a una disolución del complejo AgS_2O_3^- , que será la especie predominante (ver resolución gráfica, Apéndice 7).

Como se trata de la especie intermedia del sistema, los equilibrios en los que participa son:

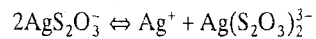


Los valores de las constantes de formación sucesivas indican que el complejo 1:1 está muy poco disociado ($K_{\text{dis}} = 10^{-8.8}$), y que la segunda reacción es muy favorable ($\log K_2 = 4.7$), por lo que la ecuación del balance de ligando puede simplificarse a:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]$$

La validez de esta simplificación puede comprobarse de un modo muy fácil, sin más que observar el diagrama logarítmico representado en el Apéndice 7.

El cálculo de las concentraciones se realiza mediante el equilibrio global obtenido a partir de los anteriores:



cuya constante es:

$$K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]}{[\text{AgS}_2\text{O}_3^-]^2}$$

Multiplicando y dividiendo esta expresión por $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ se obtiene:

$$K = \frac{10^{4.7}}{10^{8.8}} = 10^{-4.1}$$

A partir de este valor puede plantearse:

$$\begin{aligned} 10^{-4.1} &= \frac{x^2}{(0.01 - 2x)^2} \approx \frac{x^2}{0.01^2} \\ x &= [\text{Ag}^+] = [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}] = 8.9 \times 10^{-5}\text{M} \end{aligned}$$

$$[\text{AgS}_2\text{O}_3^-] = 0.01 - 2 \times 8.9 \times 10^{-5} \approx 0.01\text{M}$$

Para calcular $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ se plantea:

$$10^{4.7} = \frac{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]}{[\text{AgS}_2\text{O}_3^-][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]} = \frac{8.9 \times 10^{-5}}{0.01[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}$$

$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 1.8 \times 10^{-7}\text{M}$$

b) Para una relación $C_L = 2C_M$, los balances de masa son:

$$\begin{aligned} C_{Ag^+} &= 0.01 M = \\ &= [Ag^+] + [AgS_2O_3^-] + [Ag(S_2O_3)_2^{3-}] \\ C_{S_2O_3^{2-}} &= 2C_{Ag^+} = \\ &= [AgS_2O_3^-] + 2[Ag(S_2O_3)_2^{3-}] + [S_2O_3^{2-}] \end{aligned}$$

Combinando estos balances queda:

$$[S_2O_3^{2-}] = 2[Ag^+] + [AgS_2O_3^-]$$

balance de ligando correspondiente a una disolución de la especie $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$, que será la especie predominante (ver resolución gráfica, Apéndice 7).

Para calcular las concentraciones, se plantea:

$$\begin{aligned} 10^{4.7} &= \frac{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}]}{[AgS_2O_3^-][S_2O_3^{2-}]} = \frac{0.01 - x}{x^2} \\ x &= [AgS_2O_3^-] = [S_2O_3^{2-}] = 4.4 \times 10^{-4} M \\ [Ag(S_2O_3)_2^{3-}] &= 0.01 - 4.4 \times 10^{-4} = \\ &= 9.6 \times 10^{-3} M \cong 0.01 M \end{aligned}$$

Para obtener $[Ag^+]$:

$$\begin{aligned} 10^{8.8} &= \frac{[AgS_2O_3^-]}{[Ag^+][S_2O_3^{2-}]} = \frac{4.4 \times 10^{-4}}{[Ag^+] 4.4 \times 10^{-4}} \\ [Ag^+] &= 10^{-8.8} M = 1.5 \times 10^{-9} M \end{aligned}$$

Ejemplo 3.3. Se prepara una disolución 0.01 M del complejo PbL_2 , donde L^- es el anión picolinato ($C_6H_4NCOO^-$). a) Calcular las concentraciones de todas las especies en el equilibrio. b) Si se parte de una disolución de Pb^{2+} 0.01 M, ¿qué concentración total de picolinato deberá añadirse para que la concentración libre de Pb^{2+} sea 10^{-8} M? (Datos: $\log \beta_1 = 4.6$; $\log \beta_2 = 7.9$.)

Solución:

a) Se calculan las constantes sucesivas de formación:

$$\log K_1 = 4.6; \log K_2 = 7.9 - 4.6 = 3.3$$

Al disolver la especie PbL_2 se tiene:

$$\begin{aligned} PbL_2 &\rightleftharpoons PbL^+ + L^- \\ 10^{3.3} &= \frac{[PbL_2]}{[PbL^+][L^-]} = \frac{0.01 - x}{x^2} \\ x &= [PbL^+] = [L^-] = 2.0 \times 10^{-3} M \end{aligned}$$

$$[PbL_2] = 8.0 \times 10^{-3} M$$

Además:

$$\begin{aligned} 10^{4.6} &= \frac{[PbL^+]}{[Pb^{2+}][L^-]} = \frac{2.0 \times 10^{-3}}{[Pb^{2+}] 2.0 \times 10^{-3}} \\ [Pb^{2+}] &= 10^{-4.6} M = 2.0 \times 10^{-5} M \end{aligned}$$

b) Ahora se disuelve Pb^{2+} 0.01 M y debe añadirse una concentración de ligando suficiente como para que se forme el complejo PbL_2 y quede en disolución una concentración de Pb^{2+} libre 10^{-8} M (ver diagrama logarítmico representado en el Apéndice 7).

Los balances de masa son:

$$\begin{aligned} C_{Pb^{2+}} &= [Pb^{2+}] + [PbL^+] + [PbL_2] \\ C_{L^-} &= [L^-] + [PbL^+] + 2[PbL_2] \end{aligned}$$

Como la especie que predomina es PbL_2 , estos balances pueden simplificarse, quedando:

$$\begin{aligned} C_{Pb^{2+}} &\cong [PbL_2] \\ C_{L^-} &\cong [L^-] + 2[PbL_2] \end{aligned}$$

En estas condiciones puede plantearse la constante global:

$$\beta_2 = 10^{7.9} = \frac{[\text{PbL}_2]}{[\text{Pb}^{2+}][\text{L}^-]^2} = \frac{0.01}{10^{-8}[\text{L}^-]^2}$$

$$[\text{L}^-] = 0.11 \text{ M} ; C_L = 0.11 + 2 \times 0.01 = 0.13 \text{ M}$$

Ejemplo 3.4. Se añaden 0.0148 g de HgSO_4 a 5.0 ml de HCl 0.02 M. Describese la reacción que tiene lugar y el equilibrio entre especies existente en la disolución resultante, así como sus concentraciones.

Solución:

El peso molecular del sulfato mercuríco es 296.6. Por tanto, el número de milimoles disueltos será:

$$n = \frac{0.0148 \times 10^3}{296.6} = 0.050 \text{ mmol}$$

y la concentración molar:

$$M = \frac{0.050}{5.0} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$$

En presencia de HCl se formarán los complejos clorurados. Como la concentración de Cl^- es 0.02 M, la disolución contiene una relación $C_L = 2C_M$.

Las constantes de formación de los complejos pertenecientes al sistema $\text{Hg}^{2+}/\text{Cl}^-$ son:

$$\log \beta_1 = 6.7 \quad \log \beta_2 = 13.2$$

$$\log \beta_3 = 14.1 \quad \log \beta_4 = 15.1$$

por lo que los valores de las constantes sucesivas son:

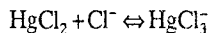
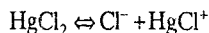
$$\log K_2 = 13.2 - 6.7 = 6.5$$

$$\log K_3 = 14.1 - 13.2 = 0.9$$

$$\log K_4 = 15.1 - 14.1 = 1.0$$

Estos datos indican que las reacciones de formación de los complejos HgCl^+ y HgCl_2 son

cuantitativas, por lo que al mezclar el ion metálico y el ligando en una proporción 1:2, predominará la especie HgCl_2 . Esta especie puede participar en los siguientes equilibrios:



En este caso, la constante de disociación correspondiente al primer equilibrio es $K_{\text{dis}} = 10^{-6.5}$, es decir, que el complejo está poco disociado. Por otra parte, la constante sucesiva de formación de la especie 1:3 es muy baja, $K_3 = 10^{0.9}$, por lo que esta reacción está muy poco favorecida. Así, puede considerarse únicamente el primer equilibrio:

$$10^{6.5} = \frac{[\text{HgCl}_2]}{[\text{HgCl}^+][\text{Cl}^-]} = \frac{0.01 - x}{x^2} \approx \frac{0.01}{x^2}$$

$$x = [\text{HgCl}^+] = [\text{Cl}^-] = 5.6 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Para las demás especies:

$$10^{6.7} = \frac{[\text{HgCl}^+]}{[\text{Hg}^{2+}][\text{Cl}^-]} = \frac{5.6 \times 10^{-5}}{[\text{Hg}^{2+}]5.6 \times 10^{-5}}$$

$$[\text{Hg}^{2+}] = 10^{-6.7} \text{ M} = 2.0 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$10^{0.9} = \frac{[\text{HgCl}_3^-]}{[\text{HgCl}_2][\text{Cl}^-]} = \frac{[\text{HgCl}_3^-]}{0.01 \times 5.6 \times 10^{-5}}$$

$$[\text{HgCl}_3^-] = 7.0 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$$10^{1.0} = \frac{[\text{HgCl}_4^{2-}]}{[\text{HgCl}_3^-][\text{Cl}^-]} = \frac{[\text{HgCl}_4^{2-}]}{7.0 \times 10^{-8} \times 5.6 \times 10^{-5}}$$

$$[\text{HgCl}_4^{2-}] = 3.9 \times 10^{-10} \text{ M.}$$

Ejemplo 3.5. Calcular la concentración de las distintas especies en una disolución preparada mezclando AgNO_3 0.02 M con igual volumen de NH_3 : a) 0.24 M y b) 0.04 M.

Solución:

Los equilibrios implicados son: $\text{Ag}^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{AgNH}_3^+$, con $\log K_1 = 3.2$ y $\text{AgNH}_3^+ + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, con $\log K_2 = 7.1 - 3.2 = 3.9$.

En este caso, ninguna de las dos reacciones es cuantitativa. Además, la reacción de formación del complejo 1:2 es más favorable que la del complejo 1:1. La construcción del diagrama logarítmico correspondiente a este sistema se muestra en el Apéndice 7.

a) Las concentraciones iniciales son:

$$C_{\text{Ag}^+} = \frac{0.02 \text{ V}}{2 \text{ V}} = 0.01 \text{ M}$$

$$C_{\text{NH}_3} = \frac{0.24 \text{ V}}{2 \text{ V}} = 0.12 \text{ M}$$

La disolución final contiene un gran exceso de NH_3 respecto de la plata. Teniendo en cuenta los valores de las constantes de formación sucesiva, la especie predominante será la $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.

Se plantean los balances de masa:

$$C_{\text{Ag}^+} = 0.01 \text{ M} = [\text{Ag}^+] + [\text{AgNH}_3^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

$$C_{\text{NH}_3} = 0.12 \text{ M} = [\text{NH}_3] + [\text{AgNH}_3^+] + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

Despreciando la concentración del complejo AgNH_3^+ se tiene:

$$[\text{NH}_3] = 0.12 - 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \cong 0.12 - 2 \times 0.01 = 0.10 \text{ M}$$

Para calcular las demás concentraciones se plantea:

$$10^{3.9} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{AgNH}_3^+][\text{NH}_3]} = \frac{0.01 - x}{x(0.10 - x)} \cong \frac{0.01}{0.10x}$$

$$x = [\text{AgNH}_3^+] = 1.3 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0.01 - 1.3 \times 10^{-5} \text{ M} \cong 0.01 \text{ M}$$

Finalmente:

$$10^{3.2} = \frac{[\text{AgNH}_3^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]} = \frac{1.3 \times 10^{-5}}{[\text{Ag}^+]0.10}$$

$$[\text{Ag}^+] = 8.2 \times 10^{-8} \text{ M}$$

En este caso, al predominar claramente el complejo 1:2, por encontrarse la disolución preparada en presencia de un fuerte exceso de ligando, podría haberse planteado también la reacción global:

$$10^{7.1} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = \frac{0.01}{[\text{Ag}^+]0.10^2}$$

$$[\text{Ag}^+] = 10^{-7.1} \text{ M} = 8.0 \times 10^{-8} \text{ M}$$

valor que coincide prácticamente con el resultado anterior.

Después se plantearía:

$$10^{3.2} = \frac{[\text{AgNH}_3^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]} = \frac{[\text{AgNH}_3^+]}{8.0 \times 10^{-8} \times 0.10}$$

$$[\text{AgNH}_3^+] = 1.3 \times 10^{-5} \text{ M}$$

b) Las concentraciones iniciales son:

$$C_{\text{Ag}^+} = 0.01 \text{ M} \quad ; \quad C_{\text{NH}_3} = \frac{0.04 \text{ V}}{2 \text{ V}} = 0.02 \text{ M}$$

Ahora la disolución final contiene justo el doble de ligando que de metal.

Planteando los balances de masa:

$$C_{\text{Ag}^+} = 0.01 \text{ M} = [\text{Ag}^+] + [\text{AgNH}_3^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

$$C_{\text{NH}_3} = 2C_{\text{Ag}^+} = 0.02 \text{ M} = [\text{NH}_3] + [\text{AgNH}_3^+] + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

Al combinarlos se tiene:

$$[\text{NH}_3] = 2[\text{Ag}^+] + [\text{AgNH}_3^+]$$

que es el balance de ligando de una disolución de la especie $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.

Para calcular las concentraciones se plantea:

$$10^{3.9} = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{AgNH}_3^+][\text{NH}_3]} = \frac{0.01 - x}{x^2}$$

$$x = [\text{NH}_3] = [\text{AgNH}_3^+] = 1.1 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0.01 - 1.1 \times 10^{-3} \text{ M} = 9.0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Finalmente:

$$10^{3.2} = \frac{[\text{AgNH}_3^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]} = \frac{1.1 \times 10^{-3}}{[\text{Ag}^+]1.1 \times 10^{-3}}$$

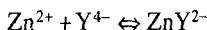
$$[\text{Ag}^+] = 10^{-3.2} \text{ M} = 6.3 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Constantes condicionales

Ejemplo 3.6. Calcular el valor de $K'_{\text{ZnY}^{2-}}$ en medio $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ de pH 9.2 para una concentración total de regulador: a) 0.2 M y b) 2 M.

Solución:

La reacción principal es:



con un valor de la constante aparente $\log K_{\text{ZnY}^{2-}} = 16.4$.

Además, el ion cinc reacciona con el amoníaco y con el anión hidróxido, por lo que habrá que tener en cuenta los valores de las constantes de formación de los complejos $\text{Zn}^{2+}/\text{NH}_3$ y de los complejos hidroxilados solubles $\text{Zn}^{2+}/\text{OH}^-$ que aparecen en el Apéndice 6.

La expresión logarítmica de la constante condicional será:

$$\log K'_{\text{ZnY}^{2-}} = \log K_{\text{ZnY}^{2-}} -$$

$$-\log \alpha_{\text{Zn}^{2+}(\text{NH}_3, \text{OH}^-)} - \log \alpha_{\text{Y}^{4-}(\text{H}^+)}$$

donde:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Zn}^{2+}(\text{NH}_3, \text{OH}^-)} &= \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} \\ &= \frac{[\text{Zn}^{2+}] + [\text{ZnNH}_3^+] + \dots + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} + \\ &+ \frac{[\text{ZnOH}^+] + \dots + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}]} \end{aligned}$$

o también:

$$\alpha_{\text{Zn}^{2+}(\text{NH}_3, \text{OH}^-)} = \alpha_{\text{Zn}^{2+}(\text{NH}_3)} + \alpha_{\text{Zn}^{2+}(\text{OH}^-)} - 1$$

siendo:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Zn}^{2+}(\text{NH}_3)} &= \\ &= \frac{[\text{Zn}^{2+}] + [\text{ZnNH}_3^+] + \dots + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} = \\ &= 1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2 + \dots + \beta_4[\text{NH}_3]^4 = \\ &= 1 + 10^{2.4}[\text{NH}_3] + 10^{4.8}[\text{NH}_3]^2 + \\ &+ 10^{7.3}[\text{NH}_3]^3 + 10^{9.5}[\text{NH}_3]^4 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Zn}^{2+}(\text{OH}^-)} &= \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} = \\ &= \frac{[\text{Zn}^{2+}] + [\text{ZnOH}^+] + \dots + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}]} = \\ &= 1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2 + \dots + \beta_4[\text{OH}^-]^4 = \\ &= 1 + 10^{4.4}[\text{OH}^-] + 10^{11.3}[\text{OH}^-]^2 + \\ &+ 10^{14.1}[\text{OH}^-]^3 + 10^{17.7}[\text{OH}^-]^4 \end{aligned}$$

Por otra parte:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Y}^{4-}(\text{H}^+)} &= \frac{[\text{Y}^{4-}]}{[\text{Y}^{4-}]} = \frac{[\text{Y}^{4-}] + [\text{HY}^{3-}] + \dots + [\text{H}_4\text{Y}]}{[\text{Y}^{4-}]} = \\ &= 1 + \frac{1}{K_1}[\text{H}^+] + \frac{1}{K_1 K_2}[\text{H}^+]^2 + \frac{1}{K_1 K_2 K_3}[\text{H}^+]^3 + \\ &+ \frac{1}{K_1 K_2 K_3 K_4}[\text{H}^+]^4 = 1 + 10^{11.0}[\text{H}^+] + \\ &+ 10^{11.0}10^{6.3}[\text{H}^+]^2 + 10^{11.0}10^{6.3}10^{2.5}[\text{H}^+]^3 + \\ &+ 10^{11.0}10^{6.3}10^{2.5}10^{1.9}[\text{H}^+]^4 \end{aligned}$$

a) $C_{\text{NH}_4^+} = C_{\text{NH}_3} = 0.2 \text{ M}$

A pH 9.2 se cumple que:

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_3] = 0.1 \text{ M}$$

Además:

$$[\text{H}^+] = 10^{-9.2} \text{ M} \quad ; \quad [\text{OH}^-] = 10^{-4.8} \text{ M}$$

Sustituyendo en las expresiones anteriores:

$$\alpha_{\text{Zn}^{2+}(\text{NH}_3)} = 10^{5.5} \quad ; \quad \alpha_{\text{Zn}^{2+}(\text{OH}^-)} = 10^{1.7}$$

$$\alpha_{\text{Zn}^{2+}(\text{NH}_3, \text{OH}^-)} = 10^{5.5} + 10^{1.7} - 1 \cong 10^{5.5}$$

$$\log \alpha_{\text{Zn}^{2+}(\text{NH}_3, \text{OH}^-)} = 5.5$$

$$\alpha_{\text{Y}^{4-}(\text{H}^+)} = 1 + 10^{0.8} = 64.1$$

$$\log \alpha_{\text{Y}^{4-}(\text{H}^+)} = 1.8$$

$$\log K'_{\text{ZnY}^{2-}} = 16.5 - 5.5 - 1.8 = 9.1$$

b) $C_{\text{NH}_4^+} = C_{\text{NH}_3} = 2 \text{ M} \quad [\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_3] = 1 \text{ M}$

$$\alpha_{\text{Zn}^{2+}(\text{NH}_3)} = 10^{9.5} \quad ; \quad \alpha_{\text{Zn}^{2+}(\text{OH}^-)} = 10^{1.7}$$

$$\alpha_{\text{Zn}^{2+}(\text{NH}_3, \text{OH}^-)} = 10^{9.5} + 10^{1.7} - 1 \cong 10^{9.5}$$

$$\log \alpha_{\text{Zn}^{2+}(\text{NH}_3, \text{OH}^-)} = 9.5$$

$$\alpha_{\text{Y}^{4-}(\text{H}^+)} = 64.1 \quad ; \quad \log \alpha_{\text{Y}^{4-}(\text{H}^+)} = 1.8$$

$$\log K'_{\text{ZnY}^{2-}} = 16.4 - 9.5 - 1.8 = 5.1$$

Como puede observarse, al aumentar diez veces la concentración de regulador, la constante condicional ha disminuido cuatro órdenes de magnitud.

Ejemplo 3.7. Indicar cuál de los dos medios siguientes, cada uno de ellos en concentración total de regulador 0.2 M sería el más adecuado para valorar Ni^{2+} con AEDT a pH 9.0: a) $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$; b) HGli/Gli^- , donde HGli representa la glicina.

Solución:

La reacción principal es: $\text{Ni}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons \text{NiY}^{2-}$
con $\log K_{\text{NiY}^{2-}} = 18.6$.

Habría que tener en cuenta las constantes de formación de los complejos $\text{Ni}^{2+}/\text{NH}_3$ y $\text{Ni}^{2+}/\text{Gli}^-$, en cada uno de los casos, así como de los complejos hidroxilados solubles $\text{Ni}^{2+}/\text{OH}^-$ que aparecen en el Apéndice 6.

La expresión logarítmica de la constante condicional será:

$$\log K'_{\text{NiY}^{2-}} = \log K_{\text{NiY}^{2-}} -$$

$$- \log \alpha_{\text{Ni}^{2+}(L, \text{OH}^-)} - \log \alpha_{\text{Y}^{4-}(\text{H}^+)}$$

donde L representa el amoniaco o la glicina para a) o b) respectivamente.

a) Se calcula la concentración de amoniaco libre sabiendo que:

$$C_i = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = 0.2 \text{ M}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+]} = 9.2 + \log \frac{[\text{NH}_3]}{0.2 - [\text{NH}_3]}$$

A pH 9, se obtiene:

$$[\text{NH}_3] = 0.077 \text{ M} \quad ; \quad [\text{NH}_4^+] = 0.123 \text{ M}$$

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Ni}^{2+}(\text{NH}_3)} &= 1 + 10^{2.8}[\text{NH}_3] + 10^{5.0}[\text{NH}_3]^2 + \\ &+ 10^{6.8}[\text{NH}_3]^3 + 10^{8.0}[\text{NH}_3]^4 + 10^{8.7}[\text{NH}_3]^5 + \\ &+ 10^{8.7}[\text{NH}_3]^6 = 1 + 10^{2.8} \times 0.077 + 10^{5.0} \times 0.077^2 + \\ &+ 10^{6.8} \times 0.077^3 + 10^{8.0} \times 0.077^4 + 10^{8.7} \times 0.077^5 + \\ &+ 10^{8.7} \times 0.077^6 = 8.5 \times 10^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Ni}^{2+}(\text{OH}^-)} &= 1 + 10^{5.0}[\text{OH}^-] + 10^{8.6}[\text{OH}^-]^2 + \\ &+ 10^{11.3}[\text{OH}^-]^3 = 1 + 10^{5.0} \times 10^{-5} + 10^{8.6} \times 10^{-10} + \\ &+ 10^{11.3} \times 10^{-15} = 2.0 \end{aligned}$$

$$\alpha_{\text{Ni}^{2+}(\text{NH}_3, \text{OH}^-)} = 8.5 \times 10^3 + 2 - 1 \cong 8.5 \times 10^3$$

$$\log \alpha_{\text{Ni}^{2+}(\text{NH}_3, \text{OH}^-)} = 3.9$$

Por otra parte:

$$\alpha_{Y^{+-(H^+)}} = 1 + 10^{11.0}10^{-9} + 10^{11.0}10^{6.3}10^{-18} + 10^{11.0}10^{6.3}10^{2.5}10^{-27} + 10^{11.0}10^{6.3}10^{2.5}10^{1.9}10^{-36} = 10^{2.0} ; \log \alpha_{Y^{+-(H^+)}} = 2.0$$

Sustituyendo:

$$\log K'_{NiY^{2-}} = 18.6 - 3.9 - 2.0 = 12.7$$

b) Para calcular $[Gly^-]$:

$$C_i = [HGly] + [Gly^-] = 0.2 \text{ M}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[Gly^-]}{[HGly]} = 9.8 + \log \frac{[Gly^-]}{0.2 - [Gly^-]}$$

A pH 9, se obtiene:

$$[Gly^-] = 0.027 \text{ M} ; [HGly] = 0.173 \text{ M}$$

Por tanto:

$$\alpha_{Ni^{2+}(Gly^-)} = 1 + 10^{6.2}[Gly^-] + 10^{11.1}[Gly^-]^2 + 10^{15}[Gly^-]^3 = 1 + 10^{6.2} \times 0.027 + 10^{11.1} \times 0.027^2 + 10^{15} \times 0.027^3 = 1.0 \times 10^{10}$$

Como $\alpha_{Ni^{2+}(OH^-)} = 2.0$, entonces:

$$\alpha_{Ni^{2+}(Gly^-, OH^-)} = 1.0 \times 10^{10} + 2.0 - 1 \approx 1.0 \times 10^{10} \\ \log \alpha_{Ni(Gly^-, OH^-)} = 10.0$$

Además, $\log \alpha_{Y^{+-(H^+)}} = 2.0$, por lo que:

$$\log K'_{NiY^{2-}} = 18.6 - 10.0 - 2.0 = 6.6$$

Vemos que el valor de la constante condicional es inferior a 10^7 en este último medio, por lo que su empleo no sería aconsejable.

Ejemplo 3.8. Estudiar la posibilidad de llevar a cabo la valoración de Cu^{2+} 0.01 M con AEDT de la misma concentración, en presencia de Mn^{2+} 0.001 M, a pH: a) 2.0; b) 3.0 y c) 4.0.

Solución:

Para que pueda valorarse el cobre sin que exista interferencia por parte del manganeso, además de ser $\log K'_{CuY^{2-}} \geq 7$, se debe cumplir que $\log K'_{MnY^{2-}} \leq 4$.

Este criterio es equivalente al de Ringbom (Ringbom, 1979) en el que se establece que $\alpha_{Y^{+-(H^+)}} \geq \alpha_{Y^{+-(Mn^{2+})}}$ para que no haya interferencia.

Para aplicar estos criterios deben calcularse, a los tres valores de pH, las siguientes constantes:

$$\log K'_{CuY^{2-}} = \\ = \log K_{CuY^{2-}} - \log \alpha_{Y^{+-(H^+, Mn^{2+})}} - \log \alpha_{Cu^{2+}(OH^-)} \\ \log K'_{MnY^{2-}} = \\ = \log K_{MnY^{2-}} - \log \alpha_{Y^{+-(H^+)}} - \log \alpha_{Mn^{2+}(OH^-)}$$

siendo:

$$\alpha_{Y^{+-(H^+)}} = 1 + 10^{11}[H^+] + 10^{17.3}[H^+]^2 + 10^{19.8}[H^+]^3 + 10^{21.7}[H^+]^4$$

$$\alpha_{Y^{+-(Mn^{2+})}} = 1 + K_{MnY^{2-}}[Mn^{2+}]$$

$$[Mn^{2+}] = \frac{[Mn^{2+}]'}{\alpha_{Mn^{2+}(OH^-)}}$$

A pH 2, 3 y 4:

$$\alpha_{Mn^{2+}(OH^-)} = 1 + 10^{3.9}[OH^-] + 10^{8.3}[OH^-]^2 \approx 1$$

$$\alpha_{Cu^{2+}(OH^-)} = 1 + 10^{7.0}[OH^-] + 10^{13.7}[OH^-]^2 + 10^{17.0}[OH^-]^3 + 10^{18.5}[OH^-]^4 \approx 1$$

A pH 2.0:

$$[H^+] = 10^{-2} M ; [OH^-] = 10^{-12} M$$

$$\alpha_{Y^{4-}(H^+)} = 1 + 10^{11} 10^{-2} + 10^{17.3} 10^{-4} + 10^{19.8} 10^{-6} + 10^{21.7} 10^{-8} = 10^{14.1}$$

Como: $[Mn^{2+}] = [Mn^{2+}]' = 0.001 M$

$$\alpha_{Y^{4-}(Mn^{2+})} = 1 + 10^{13.8} \times 0.001 = 10^{10.8}$$

$$\alpha_{Y^{4-}(H^+, Mn^{2+})} = 10^{14.1} + 10^{10.8} - 1 = 10^{14.1}$$

Por lo que: $\log K'_{CuY^{2-}} = 18.7 - 14.1 - 0 = 4.6$

Como puede observarse, independientemente de que exista o no interferencia por parte del manganeso, el valor de la constante condicional del equilibrio principal indica que a este pH no es posible valorar el cobre.

A pH 3.0:

$$[H^+] = 10^{-3} M ; [OH^-] = 10^{-11} M$$

$$\alpha_{Y^{4-}(H^+)} = 1 + 10^{11} 10^{-3} + 10^{17.3} 10^{-6} + 10^{19.8} 10^{-9} + 10^{21.7} 10^{-12} = 10^{11.4}$$

$$\alpha_{Y^{4-}(H^+, Mn^{2+})} = 10^{11.4} + 10^{10.8} - 1 = 10^{11.5}$$

Por lo que:

$$\log K'_{CuY^{2-}} = 18.7 - 11.5 - 0 = 7.2$$

En este caso, el valor de la constante es suficientemente elevado, cumpliéndose además que $\alpha_{Y^{4-}(H^+)} \geq \alpha_{Y^{4-}(Mn^{2+})}$.

Por otro lado:

$$\log K'_{MnY^{2-}} = 13.8 - 11.4 - 0 = 2.4$$

Luego a pH 3.0 se puede valorar.

A pH 4.0:

$$[H^+] = 10^{-4} M ; [OH^-] = 10^{-10} M$$

$$\alpha_{Y^{4-}(H^+)} = 1 + 10^{11} 10^{-4} + 10^{17.3} 10^{-8} + 10^{19.8} 10^{-12} + 10^{21.7} 10^{-16} = 10^{9.3}$$

$$\alpha_{Y^{4-}(H^+, Mn^{2+})} = 10^{9.3} + 10^{10.8} - 1 \cong 10^{10.8}$$

$$\log K'_{CuY^{2-}} = 18.7 - 10.8 - 0 = 7.9$$

El valor de la constante es aún mayor, pero en este caso: $\alpha_{Y^{4-}(H^+)} < \alpha_{Y^{4-}(Mn^{2+})}$, y además:

$$\log K'_{MnY^{2-}} = 13.8 - 9.3 - 0 = 4.5$$

por lo que interfiere el manganeso y no se puede valorar.

Ejemplo 3.9. Demostrar que es posible determinar el contenido de Fe(III) y de Fe(II) de una disolución, por valoración con AEDT de dos alícuotas preparadas a pH 1.5 y 6.0, respectivamente.

Solución:

Para el Fe(III):

$$\log K'_{FeY} = \log K_{FeY} - \log \alpha_{Y^{4-}(H^+)} - \log \alpha_{Fe^{3+}(OH^-)}$$

A pH 1.5:

$$\alpha_{Y^{4-}(H^+)} = 1 + 10^{11} 10^{-1.5} + 10^{17.3} 10^{-3} + 10^{19.8} 10^{-4.5} + 10^{21.7} 10^{-6} = 10^{15.8}$$

$$\alpha_{Fe^{3+}(OH^-)} = 1 + 10^{11.9} 10^{-12.5} + 10^{21.2} 10^{-25} + 10^{29.7} 10^{-37.5} = 1 + 10^{-0.6} = 1.25$$

$$\log \alpha_{Fe^{3+}(OH^-)} \cong 0.1$$

$$\log K'_{FeY} = 25.1 - 15.8 - 0.1 = 9.2$$

$$\alpha_{Fe^{2+}(OH^-)} = 1 + 10^{5.6} 10^{-12.5} + 10^{9.8} 10^{-25} + 10^{9.7} 10^{-37.5} + 10^{8.6} 10^{-50} \cong 1$$

$$\log K'_{FeY} = 14.3 - 15.8 - 0 = -1.5$$

Los valores de las constantes condicionales indican que a este pH puede valorarse el Fe^{3+} sin que interfiera el Fe^{2+} .

A pH 6.0:

$$\alpha_{\text{Y}^{4-}(\text{H}^+)} = 1 + 10^{11}10^{-6} + 10^{17.3}10^{-12} + 10^{19.8}10^{-18} + 10^{21.7}10^{-24} = 10^{5.5}$$

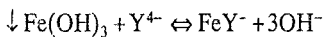
$$\alpha_{\text{Fe}^{2+}(\text{OH}^-)} = 1 + 10^{5.6}10^{-8} + 10^{9.8}10^{-16} + 10^{9.7}10^{-24} + 10^{8.6}10^{-36} \cong 1$$

$$\log K'_{\text{FeY}} = 14.3 - 5.5 - 0 = 8.8$$

Luego a este pH puede valorarse el Fe^{2+} . Por otro lado, el Fe^{3+} se encontrará precipitado en forma de hidróxido insoluble, siendo:

$$K_{\text{ps}} = 10^{-36} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3$$

Para estudiar si existe alguna interferencia sobre la reacción de valoración, se calcula la constante del equilibrio:



$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{FeY}^-][\text{OH}^-]^3}{[\text{Y}^{4-}]}$$

Multiplicando y dividiendo por $[\text{Fe}^{3+}]$ queda:

$$K_{\text{eq}} = K_{\text{sFe}(\text{OH})_3} \times K_{\text{FeY}^-} = 10^{-36} \times 10^{25.1} = 10^{-10.9}$$

El valor de esta constante indica que la disolución del precipitado por formación del complejo con AEDT está muy poco favorecida, por lo que no se consumirá valorante.

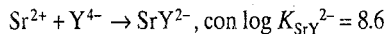
Curvas de valoración complexométricas

Ejemplo 3.10. Construir la curva de valoración de 50.0 ml de Sr^{2+} 0.050 M con AEDT de la mis-

ma concentración a pH = 10.0. a) ¿Cuál es la fracción de especie no valorada en el punto de equivalencia? b) Si se detecta el punto final de la valoración a $\text{pM}' = 5.1$, calcular el error de la valoración haciendo uso del ábaco representado en la figura 3.2.

Solución

a) La reacción de valoración es:



A pH 10.0 habrá que tener en cuenta las reacciones secundarias del ion metálico, considerando las constantes de formación de los complejos $\text{Sr}^{2+}/\text{OH}^-$, y del ligando con los protones.

La expresión logarítmica de la constante condicional será:

$$\log K'_{\text{SrY}^{2-}} = \log K_{\text{SrY}^{2-}} - \log \alpha_{\text{Sr}^{2+}(\text{OH}^-)} - \log \alpha_{\text{Y}^{4-}(\text{H}^+)}$$

donde:

$$\alpha_{\text{Sr}^{2+}(\text{OH}^-)} = \frac{[\text{Sr}^{2+}]'}{[\text{Sr}^{2+}]} = \frac{[\text{Sr}^{2+}] + [\text{SrOH}^+]}{[\text{Sr}^{2+}]} = 1 + 10^{0.8} \times 10^{-4} \cong 1$$

$$\alpha_{\text{Y}^{4-}(\text{H}^+)} = 1 + 10^{11}10^{-10} + 10^{17.3}10^{-20} + 10^{19.8}10^{-30} + 10^{21.7}10^{-40} = 11$$

$$\text{De este modo: } \log K'_{\text{SrY}^{2-}} = 8.6 - 1.0 = 7.6$$

El valor de la constante es suficientemente elevado como para que este medio pueda utilizarse en la valoración. Para construir la curva se calculan los siguientes puntos:

1. Inicialmente ($x = 0$):

$$[\text{Sr}^{2+}]' = [\text{Sr}^{2+}] = 0.05 \text{ M}; \quad \text{pSr}^{2+'} = 1.30$$

2. La disolución a valorar contiene: 50.0 \times 0.05 = 2.5 mmol Sr^{2+} , por lo que para alcanzar el

punto $x = 0.5$, habrá que añadir 1.25 mmol de AEDT, es decir, 25.0 ml. Con esto, el volumen total de la disolución será de $50.0 + 25.0 = 75.0$ ml, y la concentración de Sr^{2+} sin valorar:

$$[\text{Sr}^{2+}] = \frac{1.25}{75.0} = 0.017 \text{ M} \quad ; \quad \text{pSr}^{2'} = 1.77$$

3. En el punto de equivalencia ($x = 1$), se habrán añadido 50.0 ml de AEDT, por lo que se habrán formado 2.5 mmol de complejo SrY^{2-} , en un volumen total de 100 ml de disolución. Para calcular el valor de pSr' , se plantea la ecuación de la constante de formación del complejo:

$$10^{7.6} = \frac{[\text{SrY}^{2-}]}{[\text{Sr}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} = \frac{0.025 - x}{x^2} \cong \frac{0.025}{x^2}$$

$$x = [\text{Sr}^{2+}] = [\text{Y}^{4-}] = 2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pSr}^{2'} = 4.60$$

4. Para $x = 1.5$, se habrá añadido un exceso de AEDT de 1.25 mmol, es decir, un volumen en exceso de 25.0 ml más respecto al volumen añadido en el punto de equivalencia anterior. Esto corresponde a una concentración de AEDT en exceso de:

$$[\text{Y}^{4-}] = \frac{1.25}{125} = 0.01 \text{ M}$$

Se tendrá una concentración de complejo de 2.5 mmol en 125 ml, es decir, 0.020 M y, en este caso, para calcular el valor de pSr' , habrá que tener en cuenta el efecto de ion común debido al exceso de AEDT:

$$10^{7.6} = \frac{0.020 - x}{x(0.01 + x)} \quad ; \quad x = [\text{Sr}^{2+}] = 5.0 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$$\text{pSr}^{2'} = 7.30$$

5. El punto de $x = 2$ se calcula de forma equivalente a la anterior, obteniéndose un valor de $\text{pSr}' = 7.60$.

La curva de valoración obtenida se ha representado en la figura 3.3. Como puede observarse, se obtiene un salto de pSr' apreciable en las proximidades del punto de equivalencia teórico.

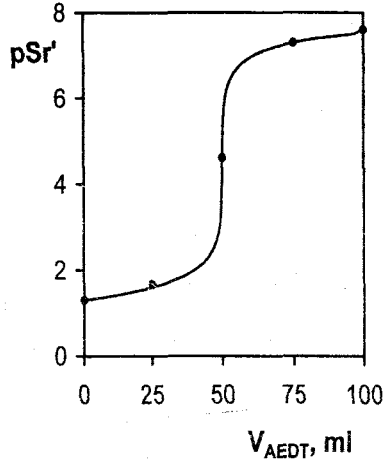


FIGURA 3.3. Curva de valoración de 50.0 ml de $\text{Sr}^{2+} 0.05 \text{ M}$ con AEDT 0.050 M.

Para obtener la fracción de ion metálico que queda sin valorar en este punto, se calcula la relación:

$$\frac{[\text{Sr}^{2+}]}{C_i} = \frac{10^{-4.6}}{0.05} = 5.0 \times 10^{-4}$$

que representa un 0.05%.

b) Si se ha utilizado un indicador que vira a $\text{pSr}' = 5.1$, se habrá cometido un error por exceso en la valoración. Para determinar dicho error, se calcula: $\Delta \text{pM}' = 5.1 - 4.6 = 0.5$, así como el valor de:

$$\log(C_M K'_{ML}) = \log(0.05 \times 10^{7.6}) = 6.3$$

Con estos datos se obtiene un error del 0.2%.

Ejemplo 3.11. Para la valoración complexométrica de Ni^{2+} 0.02 M a pH 9.0 con regulador $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ (1M en NH_3), se dispone de disoluciones 0.02 M de dos ácidos aminopolicarboxílicos: AEDT (H_4Y) y AEGT (H_4I), así como de dos indicadores metalocromicos A y B, cuyos valores de pM' de transición hasta coloración neta y definida son $\text{pNi}' = 5$ y $\text{pNi}' = 2$, respectivamente. Se pide: a) elegir el valorante más adecuado para la determinación; b) calcular pNi' en el punto de equivalencia de la valoración y c) seleccionar el indicador apropiado determinando el error de la valoración.

Solución:

a) Para elegir el valorante deben calcularse las constantes condicionales de los complejos NiY^{2-} y NiI^{2-} . Se utilizarán los siguientes datos: $\log K_{\text{NiY}^{2-}} = 18.6$ y $\log K_{\text{NiI}^{2-}} = 12.0$. En general:

$$\log K'_{\text{NiL}} = \log K_{\text{NiL}} - \log \alpha_{\text{Ni}(\text{NH}_3, \text{OH}^-)} - \log \alpha_{\text{L}(\text{H}^+)}$$

A pH 9.0 y para $[\text{NH}_3] = 1 \text{ M}$:

$$\alpha_{\text{Ni}(\text{NH}_3)} = 1 + 10^{2.8} + 10^{5.0} + 10^{6.8} + 10^8 + 10^{8.7} + 10^{8.7} = 1.1 \times 10^9$$

$$\alpha_{\text{Ni}(\text{OH}^-)} = 1 + 10^5 10^{-5} + 10^{8.6} 10^{-10} + 10^{11.3} 10^{-15} = 2.0$$

$$\alpha_{\text{Ni}(\text{NH}_3, \text{OH}^-)} = 1.1 \times 10^9 + 2.0 - 1 = 1.1 \times 10^9$$

$$\log \alpha_{\text{Ni}(\text{NH}_3, \text{OH}^-)} = 9.0$$

Además:

$$\alpha_{\text{Y}^{4-}(\text{H}^+)} = 1 + 10^{11} 10^{-9} + 10^{17.3} 10^{-18} + 10^{19.8} 10^{-27} + 10^{21.7} 10^{-36} = 101$$

$$\log \alpha_{\text{Y}^{4-}(\text{H}^+)} = 2.0$$

$$\alpha_{\text{I}^{4-}(\text{H}^+)} = 1 + 10^{9.5} 10^{-9} + 10^{18.4} 10^{-18} + 10^{21.1} 10^{-27} + 10^{23.2} 10^{-36} = 6.7$$

Por tanto:

$$\log K'_{\text{NiY}^{2-}} = 18.6 - 9.0 - 2.0 = 7.6$$

$$\log K'_{\text{NiI}^{2-}} = 12.0 - 9.0 - 0.8 = 2.2$$

A la vista de estos resultados, la valoración sólo es posible utilizando disolución de AEDT.

b) En el punto de equivalencia prácticamente todo el ion metálico se habrá complejoado y la disolución se habrá diluido al doble. Por tanto:

$$10^{7.6} = \frac{[\text{NiY}^{4-}]}{[\text{Ni}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} = \frac{(0.02/2) - x}{x^2} \approx \frac{0.01}{x^2}$$

$$x = [\text{Ni}^{2+}] = 1.6 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pNi}' = 4.8$$

c) El indicador más apropiado es A, siendo: $\Delta \text{pM}' = 5.0 - 4.8 = 0.2$

Además:

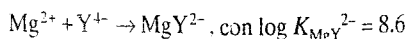
$$\log(C_M K'_{\text{ML}}) = \log(0.02 \times 10^{7.6}) = 5.9$$

Con este valor, en el ábaco se obtiene un error del 0.1%, aproximadamente.

Ejemplo 3.12. Calcular los puntos de la curva de valoración de 25.0 ml de Mg^{2+} 0.01 M con AEDT 0.010 M correspondientes a la adición de 0; 12.5; 25.0 y 50.0 ml de valorante: a) a pH = 9.0; b) a pH = 10.0. Con ayuda del ábaco (figura 3.2) determinar en ambos casos el error de la valoración empleando calmagita como indicador ($\text{pMg} = 4.7$ (pH 9.0); $\text{pMg} = 5.7$ (pH = 10.0)).

Solución:

a) La reacción de valoración es:



A los dos pH habrá que tener en cuenta las reacciones secundarias del ion metálico. consi-

derando las constantes de formación de los complejos Mg^{2+}/OH^- , y del ligando con los protones.

La expresión logarítmica de la constante condicional será:

$$\log K'_{MgY^{2-}} = \log K_{MgY^{2-}} - \log \alpha_{Mg^{2+}(OH^+)} - \log \alpha_{Y^{4-}(H^+)}$$

donde:

$$\begin{aligned} \alpha_{Mg^{2+}(OH^+)} &= \frac{[Mg^{2+}]'}{[Mg^{2+}]} = \\ &= \frac{[Mg^{2+}] + [MgOH^+]}{[Mg^{2+}]} = 1 + 10^{2.6}[OH^-] \end{aligned}$$

Debido al bajo valor de la constante de formación del complejo $MgOH^+$, se cumple que $\alpha_{Mg^{2+}(OH)} = 1$ a los dos pH. Por otro lado, a pH 9.0:

$$\begin{aligned} \alpha_{Y^{4-}(H^+)} &= 1 + 10^{11}10^{-9} + 10^{17.3}10^{-18} + \\ &+ 10^{19.8}10^{-27} + 10^{21.7}10^{-36} = 10^2 \end{aligned}$$

Por lo que: $\log K'_{MgY^{2-}} = 8.6 - 2.0 = 6.6$

b) A pH 10.0:

$$\begin{aligned} \alpha_{Y^{4-}(H^+)} &= 1 + 10^{11}10^{-10} + 10^{17.3}10^{-20} + \\ &+ 10^{19.8}10^{-30} + 10^{21.7}10^{-40} = 11 \end{aligned}$$

Siendo: $\log K'_{MgY^{2-}} = 8.6 - 1.0 = 7.6$

De acuerdo con los valores de las constantes, el medio de pH 10.0 parece el más adecuado.

Para construir la curva de valoración en los dos casos:

1. Inicialmente ($x = 0$):

$$[Mg^{2+}]' = [Mg^{2+}] = 0.01 \text{ M}; \text{pMg}^{2+} = 2.0$$

2. Al añadir 12.5 ml de AEDT 0.01 M: la disolución a valorar contenía: $25.0 \times 0.01 = 0.25$

mmol Mg^{2+} y se han añadido 0.125 mmol de AEDT, por lo que este punto es $x = 0.5$. El volumen total de la disolución es de $25.0 + 12.5 = 37.5$ ml, y la concentración de Mg^{2+} sin valorar es:

$$[Mg^{2+}]' = \frac{0.125}{37.5} = 3.3 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pMg}^{2+} = 2.5$$

3. Al añadir 25.0 ml de AEDT 0.01 M: se ha alcanzado el punto de equivalencia ($x = 1$), formándose 0.25 mmol de complejo MgY^{2-} en un volumen total de 50.0 ml, es decir, una concentración 5.0×10^{-3} M. Para calcular el valor de pMg , se plantea, a pH 9.0:

$$10^{6.6} = \frac{[MgY^{2-}]}{[Mg^{2+}][Y^{4-}]} = \frac{5.0 \times 10^{-3} - x}{x^2} \approx \frac{5.0 \times 10^{-3}}{x^2}$$

$$x = [Mg^{2+}]' = [Y^{4-}]' = 3.5 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pMg}^{2+} = 4.5$$

A pH 10.0:

$$10^{7.6} = \frac{5.0 \times 10^{-3}}{x^2}$$

$$x = [Mg^{2+}]' = 2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{pMg}^{2+} = 4.9$$

4. Al añadir 50.0 ml de AEDT 0.01 M: se ha añadido un exceso de AEDT de 0.25 mmol, respecto a la cantidad añadida en el punto de equivalencia. Esto corresponde a una concentración de AEDT en exceso de:

$$[Y^{4-}]' = \frac{0.25}{75} = 3.3 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Se tendrá además la misma concentración de complejo. Para calcular el valor de pMg^{2+} habrá que tener en cuenta el efecto de ion común correspondiente al exceso de complejante:

A pH 9.0:

$$10^{6.6} = \frac{3.3 \times 10^{-3} - x}{x(3.3 \times 10^{-3} + x)}$$

$$x = [\text{Mg}^{2+}] = 2.5 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pMg}^{2+} = 6.6$$

A pH 10.0: $\text{pMg}^{2+} = 7.6$

Como era de esperar, el salto de pM es mayor a pH 10.0.

Para determinar el error se calcula:

A pH 9.0:

$$\Delta \text{pM}' = 4.7 - 4.5 = 0.2$$

$$\log(C_M K'_{ML}) = \log(0.01 \times 10^{6.6}) = 4.6$$

$$\%Er \approx 0.5$$

A pH 10.0:

$$\Delta \text{pM}' = 5.7 - 4.9 = 0.8$$

$$\log(C_M K'_{ML}) = \log(0.01 \times 10^{7.6}) = 5.6$$

$$1 < \%Er < 2$$

Aplicaciones de las volumetrías de formación de complejos.

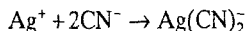
Valoraciones con ligandos monodentados

Ejemplo 3.13. El líquido de un baño de plateado galvánico contiene Ag(I) en presencia de un exceso de CN^- . Para determinar su composición se procedió del siguiente modo: a) se valoró una alícuota de 50.0 ml con una disolución patrón de Ag^+ 0.0980 M, consumiéndose 24.3 ml hasta turbidez permanente. b) A continuación, otra alícuota de 50.0 ml se calentó en presencia de ácido nítrico, eliminándose así todo el cianuro. Después, la disolución resultante se hizo amoniacal y se añadieron 26.3 ml de KCN 0.1500 M. La valoración del exceso de CN^- necesitó 1.2 ml

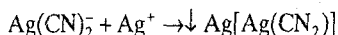
de Ag^+ 0.0980 M. Calcular: 1. la concentración de CN^- libre presente en el líquido, expresada como g/l de KCN; 2. la concentración de Ag^+ ; 3. la concentración total de KCN.

Solución:

1. La reacción de valoración es:



y la reacción indicadora:



Se trata de una aplicación del método de Liebig. Con esta valoración se determina el exceso de CN^- presente en el baño.

La relación estequiométrica es:

$$\text{mmol CN}^- = 2 \text{ mmol Ag}^+$$

Por tanto:

$$\frac{\text{mg CN}^-}{\text{Pm CN}^-} = \frac{\text{mg KCN}}{\text{Pm KCN}} = 2 \times 24.3 \times 0.0980$$

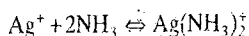
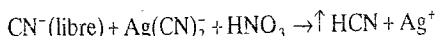
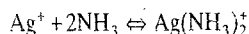
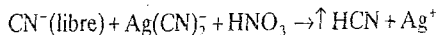
Como Pm KCN = 65.0, la cantidad de KCN en la alícuota valorada es:

$$\text{mg KCN} = 309.6 \approx 310 \text{ mg}$$

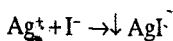
Por litro habrá: 6.2 g/l KCN

2. La plata presente en el baño se encontrará complejada como $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$. Al eliminar el CN^- , la plata queda libre y se valora con KCN por retroceso. Las reacciones implicadas son:

Valoración:



Indicadora:



De este modo:

$$\begin{aligned} \text{mmol CN}^- (\text{totales}) &= \\ &= 2 \text{ mmol Ag}^+ + \text{mmol CN}^- (\text{exceso}) \\ 26.3 \times 0.1500 &= 2 \times \frac{\text{mg Ag}^+}{\text{Pat Ag}} + 2 \times 1.2 \times 0.0980 \end{aligned}$$

Como Pat Ag = 108, en la alícuota valorada hay 200 mg Ag⁺. Por tanto, por litro habrá: 4.0 g/l Ag⁺.

3. El cianuro total será la suma del cianuro libre más el complejoado con la plata. Para calcular este último se relaciona:

$$\begin{aligned} 1 \text{ át g Ag} &\diamond 2 \text{ mol KCN} \\ \text{g/l KCN} &= 4.0 \times \frac{2 \times 65.0}{108} = 4.8 \end{aligned}$$

Por tanto: KCN(total) = 6.2 + 4.8 = 11.0 g/l

Ejemplo 3.14. Una muestra de latón se sabe que contiene un 45.0% de cobre. Cuando se disuelven 0.120 g del mismo y se valoran con una disolución patrón de KCN, se consumen 18.6 ml hasta desaparición del color azul del complejo de cobre en medio amoniacal. ¿Cuántos gramos de Ag⁺ reaccionarían con 1.0 ml de dicha disolución patrón si se valoraran por el método de Liebig?

Solución:

El latón analizado contiene:

$$0.120 \times 0.45 = 0.054 \text{ g Cu}$$

En la reacción de valoración de cobre (II) con cianuro se cumple la relación: $2\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} <> 7\text{CN}^-$.

Por tanto:

$$\text{mmol CN}^- = \frac{7}{2} \text{ mmol Cu}$$

$$18.6 \times M = \frac{7}{2} \times \frac{0.054 \times 10^3}{63.5}$$

$$M = 0.160 \text{ mol/l KCN}$$

En la valoración de la plata: $\text{mmol CN}^- = 2 \text{ mmol Ag}^+$

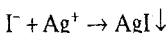
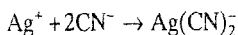
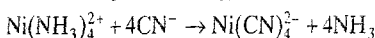
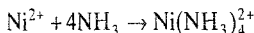
$$1.0 \times 0.160 = 2 \times \frac{\text{g Ag}^+ \times 10^3}{108}$$

Por lo que se tienen: 0.0086 g = 8.6 mg Ag⁺

Ejemplo 3.15. Se valoró por retroceso el Ni²⁺ presente en una disolución. Para ello se añadió amoníaco en exceso y, a continuación, 52.1 ml de una disolución de cianuro que contenía 8.147 mg de KCN por ml. Seguidamente, el exceso de CN⁻ se hizo reaccionar, en presencia de KI, con una disolución de Ag⁺ 0.126 M, consumiéndose 4.3 ml hasta aparición de turbidez. Calcular los gramos de níquel contenidos en la disolución analizada.

Solución:

Las reacciones implicadas son:



$$\text{mmol KCN}(\text{total}) = 4 \text{ mmol Ni}^{2+} + 2 \text{ mmol Ag}^+$$

$$52.1 \times \frac{8.147}{\text{Pm KCN}^-} = 4 \times \frac{\text{mg Ni}}{\text{Pat Ni}} + 2 \times 4.3 \times 0.126$$

Sustituyendo: Pm KCN = 65.0 ; Pat Ni = 58.7, se obtienen 79.9 mg Ni.

Ejemplo 3.16. Se preparó una disolución mercuríca disolviendo 1.2500 g de HgO en ácido nítrico y diluyendo a 250 ml. A continuación, esta disolución se empleó para determinar las impurezas de NaCl en una muestra de NaNO₃. Si se consumieron 25.5 ml de Hg²⁺ en la valoración de 1.580 g de muestra, empleando nitroprusiato sódico como indicador, y 0.2 ml de la misma disolución en el ensayo en blanco, ¿cuál es el porcentaje de NaCl en dicha muestra?

Solución:

La reacción de valoración es: Hg²⁺ + 2Cl⁻ → HgCl₂, por lo que:

$$\begin{aligned} \text{mmol Cl}^- &= 2 \text{ mmol Hg}^{2+} \\ \frac{\text{mg NaCl}}{\text{Pm NaCl}} &= 2 \times (25.5 - 0.2) \times M_{\text{Hg}^{2+}} \\ M_{\text{Hg}^{2+}} &= \frac{1.2500/\text{Pm HgO}}{0.250} = \frac{1.2500/216.6}{0.250} = \\ &= 0.0231 \text{ mol/l Hg}^{2+} \end{aligned}$$

Sustituyendo en la ecuación anterior, con Pm NaCl = 58.5, se obtienen: 68.4 mg NaCl. Esta cantidad representa:

$$\% \text{NaCl} = \frac{0.0684}{1.580} \times 100 = 4.3\%$$

Valoraciones complexométricas

Ejemplo 3.17. Se quiere determinar la dureza de un agua. Para ello se valoran 100 ml de muestra con una disolución de AEDT de la que se sabe que 1.0 ml de la misma equivalen a 5.0 ml de una disolución de Mg²⁺ preparada disolviendo 0.600 g de MgCl₂ por litro. Sabiendo que el volumen de valorante consumido hasta viraje del negro de eriocromo T fue de 9.6 ml, expresar el resultado de la dureza obtenida como partes por millón de CaCO₃.

Solución:

Se calcula la concentración de la disolución de Mg²⁺:

$$M_{\text{Mg}^{2+}} = \frac{0.600}{\text{PmMgCl}_2} = \frac{0.600}{95.3} = 0.0063 \text{ mol/l}$$

Para calcular la concentración de la disolución de AEDT se hace uso de la equivalencia:

$$\text{mmol AEDT} = \text{mmol Mg}^{2+}$$

$$1.0 \times M_{\text{AEDT}} = 5.0 \times 0.0063$$

$$M_{\text{AEDT}} = 0.0315 \text{ mol/l}$$

En la valoración:

$$\text{mmol AEDT} = \text{mmol CaCO}_3$$

$$9.6 \times 0.0315 = \frac{\text{mg CaCO}_3}{\text{PmCaCO}_3} = \frac{\text{mg CaCO}_3}{100}$$

obteniéndose: 30.2 mg CaCO₃ / 100 ml que corresponden a: 302 mg CaCO₃ / l = 302 ppm

Ejemplo 3.18. Para determinar la composición de una disolución de Bi(III) y Pb(II) se aplicó el siguiente procedimiento: se tomó una alícuota de 50.0 ml y, una vez ajustado el pH a 1.7, se valoró con AEDT 0.050 M hasta viraje del naranja de xilenol, consumiéndose 24.5 ml. A continuación, la disolución obtenida se llevó a pH 5.0 y se siguió adicionando AEDT 0.050 M hasta completar la valoración, gastándose 42.0 ml en total. a) Justificar el procedimiento seguido, indicando las especies que se valoran en cada uno de los pasos. b) Determinar las cantidades exactas de Bi(III) y Pb(II) presentes en 50.0 ml de disolución.

Solución:

a) A pH = 1.7:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Y}^{4-}(\text{H}^+)} &= 1 + 10^{11}[\text{H}^+] + 10^{17.3}[\text{H}^+]^2 + \\ &+ 10^{19.8}[\text{H}^+]^3 + 10^{21.7}[\text{H}^+]^4 = 10^{15.1} \end{aligned}$$

$$\alpha_{\text{Bi}^{3+}(\text{OH}^-)} = 1 + 10^{12.7}[\text{OH}^-] + 10^{15.8}[\text{OH}^-]^2 + 10^{35.2}[\text{OH}^-]^3 = 3.5$$

$$\alpha_{\text{Pb}^{2+}(\text{OH}^-)} = 1 + 10^{7.8}[\text{OH}^-] + 10^{10.9}[\text{OH}^-]^2 + 10^{14.6}[\text{OH}^-]^3 \cong 1$$

$$\log K'_{\text{BiY}^-} = 22.8 - 15.1 - 0.5 = 7.2$$

$$\log K'_{\text{PbY}^{2-}} = 18.0 - 15.1 - 0 = 2.9$$

Los valores de las constantes indican que a este pH la única especie valorada es el Bi(III).

A pH 5.0:

$$\alpha_{\text{Y}^{4-}(\text{H}^+)} = 10^{7.3}; \alpha_{\text{Bi}^{3+}(\text{OH}^-)} = 10^{3.7}$$

$$\alpha_{\text{Pb}^{2+}(\text{OH}^-)} \cong 1$$

$$\log K'_{\text{BiY}^-} = 22.8 - 7.3 - 3.7 = 11.8$$

$$\log K'_{\text{PbY}^{2-}} = 18.0 - 7.3 - 0 = 10.7$$

A este pH el Bi(III) sigue complejoado y se valora el Pb(II).

b) A pH 1.7:

$$\text{mmol AEDT} = \text{mmol Bi(III)}$$

$$24.5 \times 0.050 = \frac{\text{mg Bi}}{\text{Pat Bi}} = \frac{\text{mg Bi}}{209}$$

Se obtiene: 256 mg Bi/50.0 ml

A pH 5.0:

$$\text{mmol AEDT} = \text{mmol Pb(II)}$$

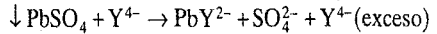
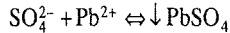
$$(42.0 - 24.5) \times 0.050 = \frac{\text{mg Pb}}{\text{Pat Pb}} = \frac{\text{mg Pb}}{207}$$

Se obtiene: 181 mg Pb/50.0 ml

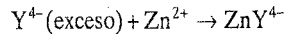
recto. Para ello se toman 0.4782 g de muestra, se disuelven en ácido nítrico y se añade un exceso de plomo formado se separa por filtración, se lava y se disuelve en 25.0 ml de una disolución amoniacal de AEDT de la que 2.5 ml equivalen a 16.2 mg de Zn. Finalmente, el exceso de AEDT se valora con una disolución de Zn(II) 0.0986 M, consumiéndose 7.4 ml. Calcular el porcentaje de SO_4^{2-} en la muestra.

Solución:

Las reacciones implicadas son:



y en la valoración:



Como es una valoración por retroceso:

$$\text{mmol Y}^{4-} (\text{totales}) = \text{mmol Pb}^{2+} + \text{mmol Zn}^{2+} = \frac{\text{mg SO}_4^{2-}}{\text{Pm SO}_4^{2-}} + V_{\text{Zn}^{2+}} \times M_{\text{Zn}^{2+}}$$

Para calcular la concentración de la disolución de AEDT se plantea:

$$\text{mmol Y}^{4-} = \text{mmol Zn}^{2+}$$

$$2.5 \times M_{\text{Y}^{4-}} = \frac{\text{mg Zn}}{\text{Pat Zn}} = \frac{16.2}{65.4}$$

$$M_{\text{H}_2\text{Y}^{2-}} = 0.0991 \text{ mol/l}$$

Sustituyendo en la ecuación de la valoración:

$$25.0 \times 0.0991 = \frac{\text{mg SO}_4^{2-}}{96} + 7.4 \times 0.0986$$

Ejemplo 3.19. El contenido en sulfato de un mineral se determina mediante un método indi-

se obtiene: 168 mg SO_4^{2-}

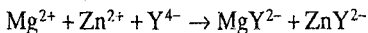
$$\% \text{SO}_4^{2-} = \frac{168}{478.2} \times 100 = 35.1\%$$

Ejemplo 3.20. Una disolución contiene una mezcla de Mg^{2+} y Zn^{2+} . Para determinar ambos iones se valoran 20.0 ml de muestra con AEDT 0.0436 M en medio amoniacal, empleando NET como indicador, gastándose 22.7 ml hasta color azul. Seguidamente se añadieron 2.5 g de NaF a la disolución, observándose la aparición de un precipitado y liberándose una cantidad de AEDT tal que se necesitaron 18.6 ml de una disolución patrón de Mn^{2+} 0.0230 M para su valoración. a) Justificar el procedimiento seguido y b) calcular los mg de Mg^{2+} y Zn^{2+} en la alícuota valorada.

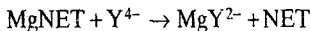
Solución:

a) Las reacciones que tienen lugar son:

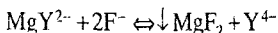
Valoración:



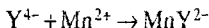
Indicadora:



Desplazamiento:



Valoración:



Para que el procedimiento seguido sea válido, es necesario que el fluoruro reaccione con el magnesio que estaba complejado desplazando cuantitativamente al AEDT. Por tanto, para justificar dicho procedimiento habrá que calcular la constante de la reacción de desplazamiento:

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]}{[\text{MgY}^{2-}][\text{F}^-]^2}$$

Multiplicando y dividiendo esta expresión por $[\text{Mg}^{2+}]$, se obtiene:

$$K = \frac{1}{K_{\text{MgY}} \times K_{\text{s}(\text{MgF}_2)}} = \frac{1}{10^{8.6} \times 10^{-8.2}} = 10^{-0.4}$$

Este valor es pequeño, pero el desplazamiento de la reacción se asegura añadiendo un fuerte exceso de NaF, tal como indica el procedimiento.

b) En la primera valoración:

$$\text{mmol AEDT} = \text{mmol Mg}^{2+} + \text{mmol Zn}^{2+}$$

$$22.7 \times 0.0436 = \frac{\text{mg Mg}^{2+}}{\text{Pat Mg}} + \frac{\text{mg Zn}^{2+}}{\text{Pat Zn}}$$

Como:

$$\text{mmol Mn}^{2+} = \text{mmol AEDT}(\text{despl.}) = \text{mmol Mg}^{2+}$$

$$18.6 \times 0.0230 = \frac{\text{mg Mg}^{2+}}{\text{Pat Mg}}$$

Sustituyendo en la ecuación anterior, con Pat Mg = 24.3 y Pat Zn = 65.4 se obtiene: 10.4 mg Mg^{2+} y 36.7 mg Zn^{2+} .

Problemas
Sistemas de índice de coordinación la unidad

Problema 3.1. Calcular las concentraciones de todas las especies presentes en un litro de las siguientes disoluciones acuosas que contienen: a) 0.05 mol de MnSO_4 y 0.25 mol de AEDT Na_2 ; b) 0.01 mol de CuCl_2 y 0.01 mol de Trien; c) 0.001 mol de BeCl_2 y 0.001 mol de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ y d) 0.02 mol de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$.

Res:

$$a) [\text{MnY}^{2-}] \approx 0.05 \text{ M}; [\text{Mn}^{2+}] = 4.0 \times 10^{-15} \text{ M}; [\text{Y}^{4-}] = 0.20 \text{ M}$$

$$b) [\text{CuTrien}^{2+}] \approx 0.01 \text{ M}; [\text{Cu}^{2+}] = [\text{Trien}] = 6.3 \times 10^{-12} \text{ M}$$

$$c) [\text{BeC}_2\text{O}_4] = 8.9 \times 10^{-4} \text{ M}; [\text{Be}^{2+}] = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 1.1 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$d) [\text{CrOH}^{2+}] = 1.9 \times 10^{-2} \text{ M}; [\text{Cr}^{3+}] = [\text{H}^+] = 1.5 \times 10^{-3} \text{ M} \quad (\text{pH} = 2.8)$$

(Se utiliza la reacción: $\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CrOH}^{2+} + \text{H}^+$.)

Problema 3.2. Se desea evitar la formación del complejo Co(II)-Trien mediante la adición de AEDT a una disolución que contiene Co(II) 0.01 M y Trien 0.1 M. Determinar la concentración de AEDT libre que debe quedar en disolución para que la reacción de desplazamiento de ligando sea completa. ¿Qué volumen de disolución de AEDT 0.1 M deberá añadirse a 25.0 ml de dicha disolución para alcanzar el mismo objetivo?

$$\text{Res: } [\text{Y}^{4-}] = 5.0 \times 10^{-5} \text{ M}; \quad 2.5 \text{ ml}$$

Sistemas de índice de coordinación superior a la unidad

Problema 3.3. Determinar la concentración de todas las especies en equilibrio en una disolución de Cu^{2+} 0.01 M a la que se añade alanina hasta una concentración final 0.10 M. Datos: $\log \beta_1 = 8.1$; $\log \beta_2 = 14.7$.

$$\text{Res: } [\text{CuAla}_2] \approx 0.01 \text{ M}; [\text{CuAla}^+] = 2.5 \times 10^{-8} \text{ M}; [\text{Cu}^{2+}] = 2.0 \times 10^{-15} \text{ M}; [\text{Ala}^-] \approx 0.1 \text{ M}$$

Problema 3.4. Determinar la concentración de todas las especies en una disolución preparada mezclando 1.0×10^{-3} moles de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ y 8.0×10^{-3} moles de KI en un litro de agua.

Res:

$$[\text{HgI}_7^{2-}] = 4.2 \times 10^{-4} \text{ M}; [\text{HgI}_3^-] = 5.8 \times 10^{-4} \text{ M}; [\text{HgI}_2] = 2.0 \times 10^{-5} \text{ M};$$

$$[\text{HgI}^+] = 5.5 \times 10^{-14} \text{ M}; [\text{Hg}^{2+}] = 1.5 \times 10^{-24} \text{ M}$$

Problema 3.5. Determinar la concentración de todas las especies presentes en una disolución 0.01 M de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ que contiene HCl: a) 0.1 M y b) 1 M.

Res:

$$a) [\text{CoCl}_3] = 2.4 \times 10^{-4} \text{ M}; [\text{CoCl}_2] = 7.2 \times 10^{-3} \text{ M}; [\text{CoCl}^+] = 2.8 \times 10^{-3} \text{ M};$$

$$[\text{Cl}^-] = 0.083 \text{ M}; [\text{Co}^{2+}] = 1.3 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$b) [\text{CoCl}_3] = 2.9 \times 10^{-3} \text{ M}; [\text{CoCl}_2] = 7.1 \times 10^{-3} \text{ M};$$

$$[\text{CoCl}^+] = 2.2 \times 10^{-4}; [\text{Co}^{2+}] = 8.8 \times 10^{-7} \text{ M}$$

Problema 3.6. Determinar la composición de la disolución resultante al mezclar 50.0 ml de Hg^{2+} 0.2 M con 50.0 ml de SCN: a) 0.2 M; b) 0.4 M y c) 1.0 M.

Res:

$$a) [\text{Hg}(\text{SCN})_2] = [\text{Hg}^{2+}] = 0.019 \text{ M}; [\text{HgSCN}^+] = 0.062 \text{ M}; [\text{Hg}(\text{SCN})_5] = 3.1 \times 10^{-8} \text{ M};$$

$$[\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}] = 5.1 \times 10^{-15} \text{ M}; [\text{SCN}^-] = 2.6 \times 10^{-9} \text{ M}$$

$$b) [\text{Hg}(\text{SCN})_3] = [\text{HgSCN}^+] = 2.2 \times 10^{-4} \text{ M}; [\text{Hg}(\text{SCN})_2] \approx 0.1 \text{ M};$$

$$[\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}] = 5.0 \times 10^{-8} \text{ M}; [\text{SCN}^-] = 3.6 \times 10^{-6} \text{ M}; [\text{Hg}^{2+}] = 4.9 \times 10^{-8}$$

$$c) [\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}] = 0.088 \text{ M}; [\text{Hg}(\text{SCN})_3] = 0.012 \text{ M}; [\text{Hg}(\text{SCN})_2] = 1.7 \times 10^{-4} \text{ M};$$

$$[\text{HgSCN}^+] = 1.2 \times 10^{-11} \text{ M}; [\text{SCN}^-] = 0.112 \text{ M}; [\text{Hg}^{2+}] = 8.5 \times 10^{-20} \text{ M}$$

Constantes condicionales

Problema 3.7. Estudiar la posibilidad de valoración de Ca^{2+} 0.01 M con AEDT 0.010 M en presencia de Zn^{2+} a la misma concentración, empleando un medio regulado a pH 10 con Trien (trietilentaetraamina) en una concentración de base igual a 0.1 M. En las mismas condiciones experimentales, ¿cuál será la máxima concentración de Zn^{2+} permitida?

Res: La valoración de Ca^{2+} es posible:

$$\log K'_{\text{CaY}^{2-}} = 7.5; [\text{Zn}^{2+}]_{\text{máx}} = 0.032 \text{ M (para } \log K'_{\text{CaY}^{2-}} = 7.0).$$

Problema 3.8. Estudiar en qué medio será más favorable la valoración de $\text{Zn}(\text{II})$ con AEDT en presencia de $\text{Cd}(\text{II})$ 0.001 M a pH 4.5 regulado con HAc/Ac^- ($[\text{Ac}^-] = 0.1 \text{ M}$): a) KCl 1 M; b) KBr 1 M y c) KI 1 M.

Res: La valoración sólo es posible en medio KI 1 M: $\log K'_{\text{ZnY}^{2-}} = 7.4$; $\log K'_{\text{CdY}^{2-}} = 2.6$.

Problema 3.9. Estudiar la variación de $\log K'_{\text{FeY}^{2-}}$ en función del pH en el intervalo de 4.0 a 8.0, en presencia y en ausencia de acetato sódico en concentración total 0.1 M.

Res:	pH:	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0
	$\log K'_{\text{FeY}^{2-}}$	5.0	7.0	8.8	10.2	11.2
	(Ac ⁻)	2.1	2.3	3.6	4.9	6.0

Problema 3.10. Demostrar la posibilidad de valorar Pb^{2+} 0.01 M en presencia de Ca^{2+} 0.01 M con AEDT 0.01 M a pH 3.0. Calcular la fracción de ion no complejoado presente en la disolución en el punto de equivalencia de dicha valoración.

$$\text{Res: } \log K'_{\text{PbY}^{2-}} = 6.9 \approx 7; \log K'_{\text{CaY}^{2-}} = -0.4; \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{C_{\text{Pb}^{2+}}} = 2.5 \times 10^{-3}$$

Curvas de valoración complexométricas

Problema 3.11 Dibujar la curva de valoración de 50.0 ml de Cd^{2+} 0.1 M con ADCT 0.100 M en medio cianuro de pH 10 ($[\text{CN}^-] = 0.01$ M). ¿Qué fracción de ion metálico queda sin valorar en el punto de equivalencia?

$$\text{Res: } \log K'_{\text{CdY}^{2-}} = 7.3; \text{pCd}' = 1.0 (x = 0); 1.5 (x = 0.5); 4.3 (x = 1); 7.0 (x = 1.5); 7.3 (x = 2);$$

$$\frac{[\text{Cd}^{2+}]}{C_{\text{Cd}^{2+}}} = 5.0 \times 10^{-4}$$

Problema 3.12. 40.0 ml de una disolución de sal de plomo, aproximadamente 10^{-3} M, se valoran con AEDT 1.0×10^{-3} M a pH 5.0. Calcular los valores de pPb' en el punto de semivaloración y en el punto de equivalencia: a) en medio HAc/Ac^- , con $[\text{Ac}^-] = 0.1$ M y b) en medio $\text{H}_2\text{Cit}/\text{HCit}^{2-}$, con $[\text{HCit}^{2-}] = 0.1$ M. Si se utiliza naranja de xilenol como indicador ($\text{pPb}' = 5.0$ a pH 5.0), calcular el error de la valoración en los dos casos utilizando la expresión:

$$\% E_r = \frac{4.6 \Delta \text{pM}'}{(C_M K'_{\text{ML}})^{1/2}} \times 100$$

$$\text{Res: } \log K'_{\text{PbY}^{2-}} = 6.5(\text{Ac}^-); 5.5(\text{HCit}^{2-}); \text{semivaloración: } \text{pPb}' = 3.5(\text{Ac}^-); 3.5(\text{HCit}^{2-});$$

$$\text{equivalencia: } \text{pPb}' = 4.9(\text{Ac}^-); 4.4(\text{HCit}^{2-}); \% E_r = 0.8(\text{Ac}^-); 10.3(\text{HCit}^{2-})$$

Problema 3.13. Calcular la fracción de manganeso en forma de MnY^{2-} en el punto de equivalencia de la valoración de 100 ml de disolución que contiene 2.0 mmol de Mn (II) con AEDT 0.05 M: 1. a pH

a) 3.0; b) 4.0 y c) 6.0; 2. a pH 8.0 en presencia de salicilato sódico (NaA) en concentración: d) 10^{-3} M; e) 0.01 M y f) 0.1 M.

$$\text{Res: } \frac{[\text{MnY}^{2-}]}{C_{\text{Mn}^{2+}}} = 0.59 \text{ (a); } 0.93 \text{ (b); } 1.0 \text{ (c); } 1.0 \text{ (d); } 0.97 \text{ (e); } 0.77 \text{ (f)}$$

Valoraciones con ligandos monodentados

Problema 3.14. Para preparar un litro de nitrato de plata patrón se disuelven 6.829 g de la sal. A continuación, la disolución obtenida se utiliza para determinar el contenido en cianuro de una muestra. Si se consumieron 22.7 ml de Ag^+ hasta aparición de una débil turbidez permanente, calcular los mg de NaCN contenidos en dicha muestra.

Res: 89.0 mg NaCN

Problema 3.15. ¿Qué concentración debe tener una disolución de KCN para que 1.0 ml de la misma sea equivalente a 1.0 mg de Cu(II) a valorar en medio amoniacal?

Res: 0.055 M

Problema 3.16. Una muestra de 0.7694 g de un mineral de níquel se disuelve en medio ácido. A continuación, la disolución se hace amoniacal y se añade 1.0 ml de otra disolución que contiene 18.500 g de AgNO_3 por litro y unas gotas de KI, apareciendo un precipitado de AgI. Seguidamente se valora por retroceso, añadiendo 25.0 ml de valorante que contiene 14.500 g de KCN por litro. A la disolución transparente se le añaden entonces 8.5 ml más de la disolución de plata, volviendo justamente a aparecer la turbidez. ¿Cuál es el porcentaje de níquel en el mineral?

Res: 6.7% Ni

Problema 3.17. Se preparan 500 ml de una disolución mercuríca disolviendo 31.910 g de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Seguidamente, esta disolución se emplea para analizar un suero fisiológico que contiene aproximadamente una concentración del 1% de NaCl. a) ¿Qué volumen de muestra será necesario tomar para que en la valoración se consuman al menos 10 ml de Hg^{2+} hasta el viraje del nitroprusiato sódico? b) Se valoran 50.0 ml de otra muestra de suero, consumiéndose 21.7 ml de disolución mercuríca. A continuación, en la valoración de un blanco se gastaron 0.3 ml de la misma disolución. ¿Cuál es la concentración exacta de NaCl en el suero?

Res: a) al menos 23.0 ml; b) 0.986 g NaCl/100 ml

Valoraciones complexométricas

Problema 3.18. Se prepara una disolución de Ca^{2+} a partir de CaCO_3 , disolviendo 0.5630 g de esta sal en ácido clorhídrico y enrasando a 250 ml con agua. A continuación se valoran 50.0 ml de esta disolución con AEDT, consumiéndose 38.6 ml. La disolución de AEDT se utiliza seguidamente para analizar una muestra de agua que contiene Ca^{2+} y Mg^{2+} . Si 100.0 ml de dicha muestra, preparada a pH 10 consume 18.5 ml de valorante, y otra alícuota idéntica preparada a pH 13 consume 12.7 ml, calcular la dureza total del agua expresada como: a) mg $\text{CaCO}_3/100$ ml; b) mg $\text{CaO}/100$ ml y c) determinar también los mg/l de CaCO_3 y de MgCO_3 en el agua.

Res: a) 53.6 mg $\text{CaCO}_3 / 100$ ml ; b) 30.0 mg $\text{CaO} / 100$ ml; c) 368 mg/l CaCO_3 ; 142 mg/l MgCO_3

Problema 3.19. Una muestra de calamina (mezcla de óxidos de hierro y cinc) se disolvió en ácido y se diluyó a 500 ml. A continuación, una alícuota de 50.0 ml se valoró con 32.0 ml de una disolución 0.010 M de ZnY^{2-} . Una segunda alícuota de 25.0 ml se trató con fluoruro sódico en exceso para enmascarar el hierro, y seguidamente se valoró en medio amoniacal con AEDT 0.169 M, consumiéndose 42.6 ml. Si el peso de muestra fue de 12.063 g, calcular los porcentajes de ZnO y Fe_2O_3 en la muestra.

Res: 97.2% ZnO ; 2.1% Fe_2O_3

Problema 3.20. Para determinar el contenido de Tl(I) en un raticida, se disolvieron 4.687 g de muestra y se procedió a oxidar convenientemente hasta TlO^+ , enrasándose a 100 ml. A continuación se añadió un exceso de MgY^{2-} a una alícuota de 50.0 ml de esta disolución y se valoró el Mg^{2+} liberado con 23.0 ml de AEDT 0.0100 M. Justificar la posibilidad de valoración y calcular el % Tl en la muestra.

Res: La reacción: $\text{TlO}^+ + \text{MgY}^{2-} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{TlOY}^{3-}$, es cuantitativa, siendo $\log K = 13.9$; la muestra contiene el 2.0% de Tl^+

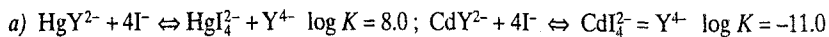
Problema 3.21. Una muestra de cloruro de plata que pesa 0.1035 g se disuelve en medio amoniacal en presencia de 0.3 g de $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, liberándose una cantidad de níquel tal que consume 32.7 ml de AEDT 0.010 M en su valoración con murexida como indicador. Determinar: a) la cantidad de cloruro en la disolución valorada y b) la pureza de la muestra, justificando la validez del procedimiento seguido.

Res: La reacción de desplazamiento: $2\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{Ni}(\text{CN})_4^{2-} \rightleftharpoons 2\text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, es cuantitativa, con $\log K = 4.7$; a) 23.2 mg Cl^- ; b) 90.6%

Problema 3.22. Para determinar mercurio (II) en presencia de cadmio (II) se procede de la siguiente forma: se añade un exceso de MgY^{2-} a la disolución, y la cantidad de magnesio desplazada por los iones metálicos se valora con AEDT 0.050 M en medio amoniacal, gastándose 13.0 ml. Entonces se

añade yoduro hasta un exceso igual a 0.1 M, y la cantidad de Y^{4-} liberada de HgY^{2-} se valora con 15.5 ml de disolución patrón de Mg^{2+} 0.0125 M. Se pide: a) Demostrar la validez del método. b) Calcular la cantidad de Hg(II) y de Cd(II) en la disolución inicial.

Res:



b) 38.9 mg Hg(II), 51.3 mg Cd(II)

EQUILIBRIO DE PRECIPITACIÓN

- 4.1. Solubilidad y producto de solubilidad
 - 4.2. Comienzo y final de la precipitación
 - 4.3. Factores que afectan a la solubilidad de los precipitados
 - 4.4. Formación de precipitados. Pureza de un precipitado
 - 4.5. Gravimetrías
 - 4.6. Volumetrías basadas en reacciones de precipitación
 - 4.7. Ejemplos resueltos
- Problemas

4.1. Solubilidad y producto de solubilidad

Cuando se tiene una disolución saturada en un disolvente dado, en equilibrio con un precipitado, a temperatura constante, la cantidad de esa sustancia disuelta determina la solubilidad del precipitado, expresándose en $g\ l^{-1}$ o $mol\ l^{-1}$. En general, se habla de compuestos poco solubles cuando su solubilidad (S) es inferior a 10^{-2} M.

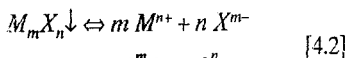
El equilibrio entre un precipitado y su disolución saturada está caracterizado por el producto de solubilidad, K_s :



siendo $K_s = a_{M^+} a_{X^-}$. Si la solubilidad es pequeña, las actividades pueden igualarse a las concentraciones, con lo que:

$$K_s = [M^+][X^-] \quad [4.1]$$

En el caso del equilibrio general:



$$K_s = [M^{n+}]^m [X^{m-}]^n$$

Entre solubilidad y producto de solubilidad existe una relación simple, siempre y cuando los iones no sufran reacciones colaterales:

$$K_s = [M^{n+}]^m [X^{m-}]^n = (mS)^m (nS)^n = m^m n^n S^{(n+m)}$$

luego:

$$S = \left(\frac{K_s}{m^m n^n} \right)^{\frac{1}{n+m}} \quad [4.3]$$

4.2. Comienzo y final de la precipitación

Supóngase una disolución de X^- a la que se va añadiendo poco a poco una disolución de M^+ . La precipitación de MX dará comienzo cuando:

$$[M^+] = \frac{K_s}{[X^-]}$$

Puede considerarse como el final de la precipitación cuando la concentración de X^- se haya reducido considerablemente. Se suele adoptar como criterio que la concentración inicial se haya reducido a la milésima parte, es decir:

$$[M^+] = \frac{K_s}{[X^-]_i 10^{-3}}$$

Cuando en una disolución existen varios iones capaces de precipitar con un reactivo común, comenzará a precipitar primero el que necesite una menor concentración de precipitante para alcanzar su producto de solubilidad, es decir el más insoluble. Será posible precipitar dichos iones escalonadamente si la concentración de precipitante necesaria para que termine de precipitar un ion no es suficiente para que comience a precipitar el siguiente en orden de insolubilidad.

4.3. Factores que afectan a la solubilidad de los precipitados

Dejando a un lado factores como la temperatura, la naturaleza del disolvente y el tamaño de partícula, desde un punto de vista analítico los factores que afectan a la solubilidad de los precipitados son el *efecto de ion común*, el *efecto salino* y las *reacciones colaterales* en las que participan los iones que forman el precipitado.

4.3.1. Efecto de ion común

Cuando la concentración de uno de los iones que forma un precipitado aumenta, la concentración del otro ion disminuye para mantener constante el producto de solubilidad, con lo que la solubilidad del precipitado disminuye, siem-

pre que no tengan lugar reacciones de formación de complejos con dicho ion. Si al precipitado M_mX_n se le añade un electrólito fuerte y soluble que contiene uno de los iones del precipitado, por ejemplo X^{m-} , en concentración C_X^{m-} , se cumple que:

$$K_s = [M^{n+}]^m (C_{X^{m-}} + [X^{m-}])^n \quad [4.4]$$

donde $[X^{m-}]$ es la concentración procedente sólo del precipitado. Como $S = [M^{n+}]/m$, entonces:

$$S = \frac{1}{m} \left(\frac{K_s}{(C_{X^{m-}} + [X^{m-}])^n} \right)^{\frac{1}{m}} \quad [4.5]$$

Normalmente, el exceso de electrólito fuerte es grande comparado con la concentración de ion que proviene del precipitado, con lo que la expresión [4.5] se simplifica a:

$$S = \frac{1}{m} \left(\frac{K_s}{C_{X^{m-}}^n} \right)^{\frac{1}{m}} \quad [4.6]$$

4.3.2. Efecto salino

La presencia en concentraciones moderadas de iones distintos a los que forman el precipitado da lugar a un *aumento de la solubilidad*, pues producen un aumento de la fuerza iónica de la disolución y, por lo tanto, los coeficientes de actividad de los iones que forman dicho precipitado disminuyen (ley de Debye-Hückel).

Si se compara la influencia del efecto salino y del efecto de ion común cuando ambos se conjugan, en general puede decirse que al aumentar la concentración de un ion común con los del precipitado la solubilidad disminuye, pero debido a que simultáneamente se está aumentando la fuerza iónica, la disminución de la solubilidad es menor que la esperada.

4.3.3. Reacciones colaterales

La solubilidad aumenta si alguno de los iones que forman un precipitado sufre algún tipo de reacciones colaterales.

Para el precipitado M_mX_n , estas reacciones colaterales se tienen en cuenta definiendo un *producto de solubilidad condicional* K'_s :

$$K'_s = [M^{n+}]^m [X^{m-}]^n \quad [4.7]$$

donde las concentraciones totales de los iones tienen el mismo significado que se comentó en el capítulo 3. Por lo tanto:

$$K'_s = [M^{n+}]^m [X^{m-}]^n \alpha_{M^{n+}}^m \alpha_{X^{m-}}^n = K_s \alpha_{M^{n+}}^m \alpha_{X^{m-}}^n \quad [4.8]$$

Dentro de las reacciones colaterales ácido-base, pueden distinguirse dos tipos: *protonación del anión* o *formación de complejos hidroxilados solubles por el catión* (o ambas a la vez). En el primer caso, al disminuir el pH el anión sufrirá las reacciones de protonación correspondientes, con lo que aumenta $\alpha_{X^{m-}}^{m-}(\text{H}^+)$, disminuyendo su concentración como ion libre en disolución, por lo que el precipitado se disuelve más, presentando un K'_s superior al producto de solubilidad aparente.

En el segundo caso, la formación de especies complejas solubles del tipo MOH , $\text{M}(\text{OH})_2$, ..., $\text{M}(\text{OH})_n$ constituyen reacciones colaterales que dan lugar a un aumento de la solubilidad de precipitados del catión.

Evidentemente, los dos fenómenos anteriores pueden darse de forma conjunta. Así, la solubilidad de un precipitado donde se den reacciones colaterales de protonación del anión disminuye cuando aumenta el pH, pero, por otra parte, la concentración de complejos hidroxilados metálicos solubles aumenta a valores altos de pH, lo que da lugar a un aumento de la solubilidad del precipitado.

Por lo que se refiere a las *reacciones colaterales de formación de complejos*, la solubilidad de un precipitado aumenta bien porque el anión del precipitado sufra este tipo de reacciones, o bien porque lo haga el catión, ya sea en este caso con el mismo ligando que constituye el precipitado o con otro diferente. Por otro lado, la especie que provoca la reacción colateral puede sufrir a su vez reacciones secundarias de tipo ácido-base que también habrá que tener en cuenta.

Tómese, como ejemplo, el precipitado MX , donde M puede formar complejos solubles con un exceso de X de forma sucesiva MX , MX_2 , ..., MX_n (se omiten las cargas de los complejos por simplificación). La solubilidad global del precipitado, S , es la suma de las concentraciones de todas las especies solubles de M , es decir:

$$S = [M]' = [M] + [MX] + [MX_2] + \dots + [MX_n] = [M] \alpha_{M(X)} \quad [4.9]$$

donde:

$$\alpha_{M(X)} = 1 + K_1 [X] + \beta_2 [X]^2 + \dots + \beta_n [X]^n \quad [4.10]$$

Dado que $K_s' = K_s \alpha_{M(X)} = [X] [M] \alpha_{M(X)}$, la solubilidad del precipitado está dada por:

$$S = \frac{K_s'}{[X]} \quad [4.11]$$

Por último, decir que cuando alguno de los iones que forman el precipitado sufre una *reacción redox*, la solubilidad del precipitado aumenta.

4.4. Formación de precipitados. Pureza de un precipitado

La aplicabilidad analítica de una reacción de precipitación no viene sólo determinada por la solubilidad del precipitado, sino también por su

pureza, forma cristalina, tamaño de las partículas del precipitado, etc.

La contaminación de un precipitado puede ser causada tanto por un proceso de *coprecipitación* como de *postprecipitación*.

La *coprecipitación* incluye todos los procesos en los que un precipitado arrastra otras sustancias que de otra manera permanecerían en disolución en un medio dado. Pueden distinguirse varios tipos de coprecipitación: formación de cristales mixtos, adsorción, inclusión y oclusión.

La *adsorción* es el tipo más común de coprecipitación y está causada por un balance incompleto de las cargas de los iones en la superficie del cristal. Los iones de carga opuesta de la disolución son atraídos electrostáticamente al cristal para formar una capa primaria de iones adsorbidos. En esta capa primaria se adsorben preferentemente los iones que forman la red o los iones de tamaño similar y de la misma carga. La superficie del cristal adquiere de este modo una carga que puede ser positiva o negativa. Los iones adsorbidos en la capa primaria atraen a su vez a los iones de carga opuesta de la disolución, formándose una capa secundaria de *contraiones*. La cantidad de sustancias extrañas adsorbidas sobre una fase sólida depende fundamentalmente del área superficial. Para una cantidad dada de fase sólida el área superficial menor viene dada por un precipitado de cristales grandes y bien formados. Los precipitados con un tamaño de cristales menor tienen una superficie mayor y por tanto una mayor tendencia a la adsorción, la cual se ve favorecida también por la presencia de cristales desarrollados de manera imperfecta.

La *oclusión* es el atrapamiento mecánico de impurezas sobre la superficie de una partícula de precipitado debido a la deposición de otra capa del cristal en crecimiento.

La *inclusión* implica el atrapamiento mecánico de aguas madres por el precipitado.

— *Postprecipitación*. Cuando el precipitado se deja en contacto con las aguas madres, otra sustancia poco soluble puede comenzar a precipitar después de pasado algún tiempo. Este fenó-

meno puede explicarse debido a que algunas sustancias poco solubles tienden a formar disoluciones sobresaturadas. La presencia de un precipitado en la mezcla de reacción puede inducir el proceso de postprecipitación por la adsorción de iones comunes del agente precipitante sobre la superficie del precipitado; se forma de esta manera una región local de sobresaturación que produce una posterior precipitación.

4.4.1. Reglas para la obtención de precipitados y para su filtración

Los fenómenos comentados anteriormente dan lugar a varias reglas básicas para las separaciones analíticas por precipitación y para las determinaciones gravimétricas.

- a) La precipitación debe tener lugar en disolución diluida, ya que en ella la velocidad de precipitación y el número de núcleos de precipitado es menor que con disoluciones más concentradas, lo que implica partículas de precipitado mayores y mejor desarrolladas. El grado de dilución está limitado por la solubilidad del precipitado.
- b) Por las mismas razones, el agente precipitante debe ser añadido lentamente a una disolución caliente que esté agitada constantemente. El mejor modo de precipitación es a partir de una *disolución homogénea*, en la cual el reactivo se genera lentamente "in situ" y se dispersa uniformemente a través de la disolución.
- c) Las sustancias que forman coloides fácilmente se precipitan en presencia de electrolitos, por ejemplo sales amónicas, con el fin de asegurar la coagulación.
- d) El precipitado debe ser digerido durante un cierto tiempo, a menos que pueda esperarse la postprecipitación de otras sustancias, en cuyo caso el precipitado debe ser filtrado inmediatamente o durante un período en el que la postprecipitación sea despreciable.

- e) Inmediatamente después de la filtración, el precipitado debe ser lavado con porciones pequeñas de una disolución de lavado que contenga concentraciones apropiadas de un electrolito volátil y/o el agente precipitante. Cualquier componente no volátil del líquido de lavado debe ser finalmente eliminado con otra disolución de lavado.
- f) Si es necesario, el precipitado debe purificarse por reprecipitación, que es, normalmente, la manera más eficiente de eliminar las impurezas.

4.5. Gravimetrías

Las reacciones de precipitación pueden utilizarse en Química analítica, además de con fines de separación, para medir (pesar) la cantidad de precipitado obtenido. Si el principal objetivo es una precipitación cuantitativa, el proceso entero se denomina *gravimetría* y la medida del peso o del cambio de peso del precipitado se lleva a cabo con una balanza analítica.

4.5.1. Etapas experimentales del procedimiento gravimétrico

En conjunto, el procedimiento gravimétrico suele constar de los siguientes pasos:

1. Se toma un peso exacto (con 4 decimales) de la muestra a analizar.
2. Se disuelve la muestra pesada.
3. Las especies que puedan interferir en el método seleccionado se eliminan a menudo mediante algún procedimiento de separación adecuado.
4. Se ajustan las condiciones experimentales. Esto puede incluir el control del pH mediante la adición de un regulador, un cambio de estado de oxidación, un proceso de concentración o de dilución de la muestra o una adición de agentes enmascarantes.

5. Se añade un reactivo de precipitación inorgánico u orgánico apropiado.
6. Generalmente, la precipitación se lleva a cabo en una disolución caliente y diluida.
7. Normalmente la separación del precipitado de la disolución se efectúa mediante una filtración.
8. Se lava el precipitado.
9. El precipitado seco, o bien algún producto del precipitado adecuado formado mediante un proceso a elevada temperatura, se lleva hasta peso constante.
10. La determinación del constituyente deseado en la muestra se calcula a partir del peso obtenido de la muestra y del precipitado, teniendo en cuenta la estequiometría de la transformación de dicho constituyente en el precipitado.

Los llamados *métodos de volatilización* se basan en la pérdida de peso de una muestra debida a la volatilización de una parte de la misma o de toda ella. Por consiguiente, es necesario pesar la muestra antes y después del proceso de volatilización.

Las características más importantes que debe tener un precipitado para ser utilizable en gravimetría son: baja solubilidad, facilidad de filtración, estequiometría definida, elevado peso fórmula y que no sea higroscópico.

La estequiometría del precipitado o al menos de la forma que se pesa debe ser conocida y reproducible. Ése es uno de los motivos por el cual a menudo el precipitado se calcina hasta una forma de estequiometría definida.

4.5.2. Factor gravimétrico

Se denomina *factor gravimétrico* a la relación entre el peso atómico o el peso fórmula de la sustancia buscada (en el numerador) y el peso de la sustancia pesada en el denominador. El factor gravimétrico se emplea para convertir el peso de una formulación química en otra basándose en la relación estequiométrica entre las dos.

Aunque la conversión de la sustancia que se busca en la que se pesa tenga lugar mediante una serie de reacciones, solamente esas dos sustancias están implicadas en el cálculo del factor, prescindiéndose de todas las sustancias intermedias.

El número de veces que los pesos atómicos o fórmulas de las sustancias buscada y pesada figuran en el numerador y en el denominador del factor, debe representar la estequiometría de la reacción química que tiene lugar.

4.5.3. Reactivos precipitantes

En el Apéndice 9 se da una relación de algunos de los reactivos precipitantes más utilizados, tanto inorgánicos como orgánicos, especificándose, además, el precipitado formado y la forma usual en que se pesa. Aunque idealmente un agente precipitante debería precipitar sólo un catión o un anión, tal especificidad se encuentra raras veces y lo más frecuente es que un reactivo precipite como poco un determinado grupo de especies.

4.6. Volumetrías basadas en reacciones de precipitación

En este tipo de volumetrías se valora una sustancia con una disolución patrón de un agente precipitante. Cuando se completa la precipitación, que viene definida por la estequiometría de la reacción, se detecta bien la aparición del exceso de reactivo o bien la desaparición de la sustancia a valorar.

4.6.1. Requisitos de las volumetrías de precipitación

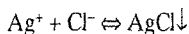
Para ser útil en una valoración de precipitación, una reacción química en la que se forme un compuesto poco soluble ha de cumplir tres requisitos: a) la velocidad de reacción entre el precipitante y la sustancia a precipitar ha de ser rápi-

da; b) la reacción ha de ser cuantitativa y ha de transcurrir conforme a una relación estequiométrica definida; c) debe disponerse de un medio para identificar el punto estequiométrico de la valoración.

El requisito de que la reacción transcurra de manera estequiométrica es el que impone probablemente la mayor limitación a una más amplia aplicación de las valoraciones de precipitación en Química Analítica. Por ejemplo, muchos cationes metálicos forman hidróxidos y sulfuros muy poco solubles, por lo que podría esperarse que pudieran valorarse con una disolución patrón de OH⁻ o de S²⁻. Sin embargo, las precipitaciones de los hidróxidos y sulfuros metálicos no transcurren conforme a relaciones estequiométricas sencillas, sino que adsorben cantidades apreciables de los iones OH⁻ y S²⁻, al igual que cationes extraños, variando dichas cantidades según la temperatura y la concentración y composición de la disolución.

4.6.2. Curvas de valoración

Se tomará como ejemplo la valoración de Cl⁻ con Ag⁺. La curva de valoración consiste en una representación de pCl (menos logaritmo de la concentración de cloruro) en función del volumen de la disolución de AgNO₃ utilizada como valorante. Supóngase que se valoran 50.0 ml de Cl⁻ 0.100 M con Ag⁺ 0.100 M. La reacción de valoración es:



Antes del punto de equivalencia, se tendrá:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{total}} = [\text{Cl}^-]_{\text{no valorado}} + [\text{Cl}^-]_{\text{AgCl}} \quad [4.12]$$

donde [Cl⁻]_{AgCl} es la concentración de ion cloruro resultante de la solubilidad del precipitado de AgCl. La concentración de cloruro no valorado viene dada por los milimoles totales de Cl⁻ iniciales menos el número de milimoles de Ag⁺

agregado, dividido por el volumen total de la disolución en ml. Por ejemplo, al añadir 10,0 ml, la concentración de Cl⁻ sin valorar será:

$$\begin{aligned} [\text{Cl}^-]_{\text{no valorado}} &= \\ &= \frac{5.00 \text{ mmol iniciales} - 1.00 \text{ mmol Ag}^+}{60.0 \text{ ml}} = \\ &= 0.0667 \text{ M} \Rightarrow \text{pCl} = 1.18 \end{aligned}$$

La concentración de cloruros debida a la solubilidad del AgCl puede despreciarse frente a la concentración de Cl⁻ sin valorar hasta que se esté muy cerca del punto de equivalencia. En caso contrario, habría que resolver una ecuación de segundo grado del tipo:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{total}} = [\text{Cl}^-]_{\text{no valorado}} + \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]_{\text{total}}} \quad [4.13]$$

En el punto estequiométrico (50.0 ml de Ag⁺ añadidos):

$$[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] = \sqrt{K_s} \quad [4.14]$$

Sobrepasado el punto de equivalencia, la concentración de ion Cl⁻ disminuye a causa del efecto de ion común provocado por el exceso de ion Ag⁺. Dicha concentración se calcula mediante la igualdad:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{K_s}{[\text{Ag}^+]} \quad [4.15]$$

Por ejemplo, cuando se han añadido 51.0 ml de Ag⁺, la [Ag⁺] es: (1.0 ml × 0.100 M) / 101.0 ml = 9.9 × 10⁻⁴ M, de donde:

$$[\text{Cl}^-] = \frac{10^{-9.7}}{9.9 \times 10^{-4}} = 2.0 \times 10^{-7} \text{ M} \Rightarrow \text{pCl} = 6.70$$

La curva de valoración, construida a partir de este tipo de cálculos se muestra en la figura 4.1,

donde puede apreciarse como en las proximidades del punto de equivalencia la concentración de ion cloruro cambia muy rápidamente.

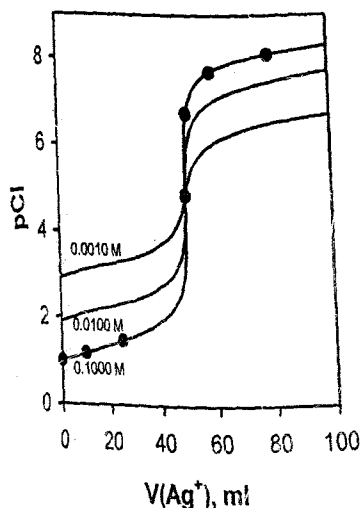


FIGURA 4.1. Curva de valoración de 50.0 ml de Cl^- 0.100 M con AgNO_3 0.100 M (ver texto).

Hay dos factores que gobiernan la magnitud del salto en la curva pCl -volumen de valorante en la región del punto de equivalencia: la concentración inicial de la disolución de cloruro que se valora y la constante de equilibrio de la reacción de valoración.

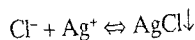
Puesto que la concentración en el punto de equivalencia está sólo determinada por el producto de solubilidad, este punto es independiente de las concentraciones empleadas en la valoración. Sin embargo, las otras partes de la curva sí que están afectadas por el nivel de concentración. Este efecto se ilustra en la figura 4.1 con las curvas correspondientes a disoluciones 0.0100 y 0.0010 M, tanto de valorante como de muestra. A medida que la concentración disminuye, el salto brusco de pCl disminuye, lo que implica una mayor dificultad en la detección del punto final.

El tamaño del salto de la curva de valoración está también afectado por el producto de solubilidad. A medida que la solubilidad del precipitado formado durante la valoración disminuye (es decir menor K_s), el tamaño del salto aumenta.

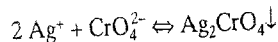
4.6.3. Ejemplos de volumetrías de precipitación

Determinación de Cl^- . Método de Mohr

Reacción de valoración:



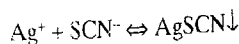
Detección del punto final: viene determinado por la primera formación de un precipitado rojo anaranjado de Ag_2CrO_4 que aparece cuando la precipitación de AgCl es completa. El indicador es una disolución de K_2CrO_4 :



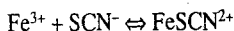
El método de Mohr es aplicable sólo a disoluciones de pH comprendido entre 7 y 10. El límite básico está determinado por la posibilidad de precipitación del hidróxido de plata antes que el Ag_2CrO_4 . El límite inferior de pH está impuesto por la mayor solubilidad del Ag_2CrO_4 en disoluciones ácidas debido a la protonación del ion CrO_4^{2-} . Por el método de Mohr se pueden determinar Br^- y Cl^- , pero ni I^- ni SCN^- dan resultados satisfactorios, ya que los precipitados de AgI y de AgSCN adsorben iones CrO_4^{2-} y dan indicaciones poco claras del punto final.

Determinación directa de Ag^+ . Método de Volhard

Reacción de valoración: se valora una disolución ácida de Ag^+ con una disolución patrón de KSCN :



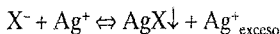
Detección del punto final: se emplea una disolución ácida de sulfato férrico amónico (alumbre férrico) como indicador. El punto final viene dado por la aparición del complejo FeSCN^{2+} de color rojo fuerte, al añadir el primer exceso de SCN^- :



El requisito de efectuar la valoración en medio ácido es importante, ya que si no pueden formarse las especies FeOH^{2+} y $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, de color anaranjado y pardo respectivamente, por lo que su presencia enmascararía la primera aparición del color correspondiente al complejo FeSCN^{2+} . Por ello, la acidez de la disolución a valorar ha de estar entre 0.1 y 1 M.

*Determinación indirecta de halogenuros.
Método de Volhard*

Reacción de valoración: el procedimiento está basado en una valoración indirecta. Se agrega a la disolución del halogenuro X^- problema un exceso medido de disolución de AgNO_3 patrón, una vez añadidas las cantidades apropiadas de ácido y de indicador férrico:

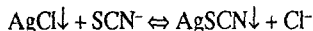


La Ag^+ en exceso que no ha reaccionado con el halogenuro se valora con una disolución patrón de SCN^- :



Detección del punto final: se valora hasta aparición del complejo soluble rojo FeSCN^{2+} , igual que se ha indicado anteriormente. La cantidad de halogenuro problema se calcula restando los milimoles de Ag^+ equivalentes al SCN^- , usado en la valoración por retroceso, del número total de milimoles de Ag^+ agregados inicialmente a la disolución problema.

Si se comparan los productos de solubilidad del AgSCN y de los halogenuros de Ag (véase Apéndice 8), puede concluirse que el AgCl es el más soluble. Por consiguiente, en la valoración indirecta de Cl^- puede producirse la reacción indeseable:



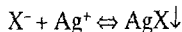
lo que originaría un error apreciable en la valoración. Para evitarlo, es necesario separar por filtración el AgCl después de agregado el AgNO_3 en exceso, pero ha de lavarse escrupulosamente el precipitado hasta que esté exento de iones Ag^+ en exceso.

Otro modo de resolver este problema es el conocido como *modificación de Caldwell*, donde se evita la filtración del AgCl añadiendo una pequeña cantidad de nitrobenzenceno a la mezcla que contiene el precipitado de AgCl y el exceso de Ag^+ . El nitrobenzenceno recubre las partículas de AgCl , quedando protegidas de la acción del SCN^- en la valoración por retroceso.

La valoración indirecta de otros halogenuros no presenta este problema, puesto que son más insolubles que el AgSCN . Sin embargo, en la valoración de I^- no se añade el indicador férrico hasta después de la precipitación del AgI , pues, en caso contrario, el I^- puede ser oxidado a I_2 por el ion Fe^{3+} .

*Determinación de halogenuros.
Método de Fajans; indicadores de adsorción*

Reacción de valoración: el halogenuro se valora con una disolución patrón de Ag^+ :

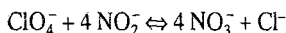


Detección del punto final: está basada en la aparición o desaparición de un color en la superficie del precipitado. El proceso implica la adsorción o desorción del indicador. Por ejemplo, en la valoración de Cl^- el indicador utilizado con más frecuencia es la fluoresceína, que, en las condi-

ciones experimentales óptimas (medio neutro o débilmente alcalino), está cargada negativamente. Antes de alcanzar el punto de equivalencia, la superficie del precipitado de AgCl tiene adsorbida una capa primaria de cloruros, con lo que dicha superficie está cargada negativamente y la disolución tiene un color verdoso-amarillento fluorescente, debido a la forma aniónica de la fluoresceína. Cuando se sobrepasa el punto de equivalencia, la carga superficial cambia puesto que el precipitado de AgCl está en presencia de iones Ag⁺. Inmediatamente, el anión fluoresceinato actúa como contraión y se adsorbe sobre la superficie de AgCl, lo que causa que el precipitado adquiera un color rojo-rosado.

Determinación de las formas oxidadas de los halógenos

Las formas oxidadas de los halógenos, sean elementos libres u oxoaniones, ClO₄⁻, ClO₃⁻, ClO⁻ y BrO₃⁻ pueden reducirse al correspondiente haluro por tratamiento con SO₃⁻ o NO₂⁻, por ejemplo:



Valorándose después el haluro con Ag⁺ de la forma usual.

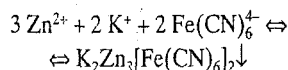
Otras aplicaciones de la precipitación con ion Ag⁺

Los aniones de ácidos débiles que forman sales de plata insolubles en disolución neutra, pero que son solubles en HNO₃, pueden determinarse por el método de Volhard. El anión se precipita por adición de un exceso de AgNO₃. El precipitado se filtra y se lava para eliminar el exceso de ion Ag⁺, disolviéndolo después en HNO₃ diluido. El ion plata de esta disolución se valora con KSCN patrón. También puede precipitarse el anión por adición de un volumen conocido de AgNO₃ patrón en exceso y, después de filtrar y lavar el precipitado, determinar el exce-

so de ion Ag⁺ en la disolución y aguas de lavado. El método es aplicable a la determinación de PO₄³⁻, AsO₄³⁻, AsO₃³⁻, CrO₄²⁻, IO₃⁻, CO₃²⁻, S²⁻, SO₃²⁻, Fe(CN)₆³⁻ y Fe(CN)₆⁴⁻.

Determinación de Zn con hexacianoferrato (II)

Reacción de valoración:

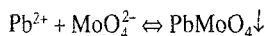


La disolución de Zn²⁺ debe estar en medio H₂SO₄ y la valoración debe efectuarse a unos 60 °C.

Detección del punto final: se utiliza como indicador difenilamina (o difenilbencidina) y ferri-cianuro potásico. Este Fe(CN)₆³⁻ oxida al indicador a un producto de color azul púrpuro intenso. Cuando ha precipitado todo el Zn²⁺, el primer exceso de Fe(CN)₆⁴⁻ reduce el indicador oxidado a su forma incolora.

Determinación de Pb con MoO₄²⁻

Reacción de valoración: se valora con (NH₄)₂MoO₄:



Detección del punto final: con disolución de tanino; viene marcado por la primera tonalidad amarilla debida al primer exceso de MoO₄²⁻.

4.6.4. Indicación potenciométrica del punto final

El punto estequiométrico para muchas reacciones de precipitación puede determinarse potencioméricamente, mediante el empleo de electrodos selectivos o metálicos como electrodos indicadores, en combinación con un electrodo de referencia. Si se toma como ejemplo la

valoración de Ag^+ con Cl^- , a medida que la valoración transcurre la $[\text{Ag}^+]$ disminuye. Si se introduce un electrodo de Ag en la disolución, se establece el par redox Ag^+/Ag^0 y el potencial del electrodo cambia, a medida que la $[\text{Ag}^+]$ disminuye, de acuerdo con la ecuación de Nernst:

$$E = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} + \frac{0.059}{1} \log [\text{Ag}^+] \quad [4.16]$$

obteniéndose una curva de valoración típica en forma de S cuando se representa el potencial frente al volumen de valorante.

El mismo planteamiento puede hacerse cuando se valora Cl^- con Ag^+ . Sustituyendo $[\text{Ag}^+]$ por su valor empleando K_s :

$$\begin{aligned} E &= E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} + 0.059 \log \frac{K_s}{[\text{Cl}^-]} = \\ &= E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} + 0.059 \log K_s + 0.059 \log \frac{1}{[\text{Cl}^-]} \end{aligned} \quad [4.17]$$

luego, a medida que la $[\text{Cl}^-]$ cambia durante la valoración, el potencial también varía, obteniéndose de nuevo una curva de valoración en forma de S cuando se representa el potencial frente al volumen de valorante.

Pueden usarse procedimientos análogos para detectar potenciométricamente el punto final de las valoraciones de I^- , Br^- , SCN^- , S^{2-} , SH^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, PO_4^{3-} , CN^- u $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ empleando AgNO_3 como valorante.

4.7. Ejemplos resueltos

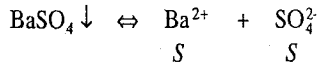
Solubilidad y producto de solubilidad

Ejemplo 4.1. Calcular la solubilidad y las concentraciones en el equilibrio de las diferentes especies en los siguientes casos: a) BaSO_4 ; b) AgI ; c) Ag_2CrO_4 ; d) MgF_2 ; e) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Solución:

Para calcular la solubilidad, S en mol l^{-1} (M), de cada una de las sales hay que tener en cuenta sus respectivos productos de solubilidad (véase Apéndice 8). Sin considerar otras reacciones colaterales se tiene:

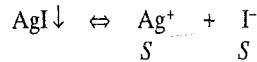
a) Sulfato de bario



$$K_s = 10^{-10.0} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = S^2$$

$$S = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

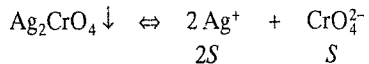
b) Yoduro de plata



$$K_s = 10^{-16.1} = [\text{Ag}^+] [\text{I}^-] = S^2$$

$$S = [\text{Ag}^+] = [\text{I}^-] = 8.9 \times 10^{-9} \text{ M}$$

c) Cromato de plata

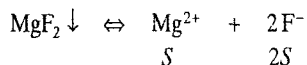


$$K_s = 10^{-12.0} = [\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = (2S)^2 \times S = 4S^3$$

$$S = [\text{CrO}_4^{2-}] = 6.3 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Ag}^+] = 2S = 1.3 \times 10^{-4} \text{ M}$$

d) Fluoruro de magnesio

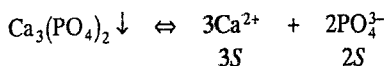


$$K_s = 10^{-8.2} = [\text{Mg}^{2+}] [\text{F}^-]^2 = S \times (2S)^2 = 4S^3$$

$$S = [\text{Mg}^{2+}] = 1.2 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{F}^-] = 2S = 2.4 \times 10^{-3} \text{ M}$$

e) Fosfato cálcico



$$K_s = 10^{-26.0} = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2 =$$

$$= (3S)^3 \times (2S)^2 = 108 S^5$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 3S = 7.5 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 2S = 5.0 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 10^{-9.7} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [\text{Ag}^+] 5.0 \times 10^{-8} = 10^{-9.7}$$

$$[\text{Ag}^+] = 4.0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Luego precipitará antes el Ag_2CrO_4 por necesitar menos concentración de Ag^+ para alcanzar el producto de solubilidad.

b) Concentración inicial de CrO_4^{2-} $5.0 \times 10^{-2} \text{ M}$

Comienzo y final de la precipitación

Ejemplo 4.2. En una mezcla que contiene K_2CrO_4 y KCl en una relación molar 1000 : 1, ¿qué sal precipitará antes debido a la adición de Ag^+ si la concentración inicial de K_2CrO_4 es: a) $5.0 \times 10^{-5} \text{ M}$; b) $5.0 \times 10^{-2} \text{ M}$.

Solución:

Las únicas sales que pueden precipitar son Ag_2CrO_4 y AgCl . Precipitará antes aquella sal que necesite menos concentración de Ag^+ para alcanzar el producto de solubilidad correspondiente.

$$K_s (\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 10^{-12.0} ; K_s (\text{AgCl}) = 10^{-9.7}$$

Prescindiendo de las posibles reacciones colaterales se opera del siguiente modo:

a) Concentración inicial de CrO_4^{2-} $5.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ La concentración inicial de Cl^- será:

$$\frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{Cl}^-]} = 10^3$$

$$\frac{5.0 \times 10^{-5}}{[\text{Cl}^-]} = 10^3 \Rightarrow [\text{Cl}^-] = 5.0 \times 10^{-8} \text{ M}$$

La concentración necesaria de Ag^+ para que precipiten dichas sales será:

$$[\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = 10^{-12.0} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [\text{Ag}^+]^2 5.0 \times 10^{-5} = 10^{-12.0}$$

$$[\text{Ag}^+] = 1.4 \times 10^{-4} \text{ M}$$

La concentración inicial de Cl^- será:

$$\frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{Cl}^-]} = 10^3$$

$$\frac{5.0 \times 10^{-2}}{[\text{Cl}^-]} = 10^3 \Rightarrow [\text{Cl}^-] = 5.0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

La concentración necesaria de Ag^+ para que precipiten dichas sales será:

$$[\text{Ag}^+]^2 [\text{CrO}_4^{2-}] = 10^{-12.0} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [\text{Ag}^+]^2 5.0 \times 10^{-2} = 10^{-12.0}$$

$$[\text{Ag}^+] = 4.5 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 10^{-9.7} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [\text{Ag}^+] 5.0 \times 10^{-5} = 10^{-9.7}$$

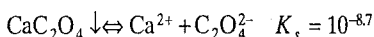
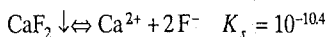
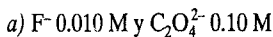
$$[\text{Ag}^+] = 4.0 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Por tanto, en este caso precipitará antes el AgCl .

Ejemplo 4.3. Se dispone de dos disoluciones cuyo contenido es el siguiente: a) F^- 0.010 M y $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 0.10 M; b) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 0.20 M y AsO_4^{3-} 0.010 M. A cada una de ellas se añade Ca^{2+} sin que se produzca variación de volumen. ¿Será posible separar entre sí los aniones presentes en cada una de las disoluciones mediante precipitación fraccionada?

Solución:

Para saber si se pueden separar los iones presentes en una disolución mediante precipitación fraccionada es preciso calcular la concentración del ion precipitante, Ca^{2+} en este caso, necesaria para que comience y finalice la precipitación de la sal correspondiente. Prescindiendo de las posibles reacciones colaterales, se tiene:



La concentración de Ca^{2+} necesaria para que comience la precipitación de $\text{CaF}_2 \downarrow$ es la siguiente

$$K_s = 10^{-10.4} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [\text{Ca}^{2+}]_i = \frac{10^{-10.4}}{(10^{-2.0})^2} = 4.0 \times 10^{-7} \text{ M}$$

y la necesaria para que finalice dicha precipitación, considerando que esto ocurre cuando la concentración de F^- se ha reducido a la milésima parte de la concentración inicial, es la siguiente:

$$K_s = 10^{-10.4} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [\text{Ca}^{2+}]_f = \frac{10^{-10.4}}{(10^{-5.0})^2} = 4.0 \times 10^{-1} \text{ M}$$

La concentración de Ca^{2+} necesaria para el inicio de la precipitación de $\text{CaC}_2\text{O}_4 \downarrow$ es:

$$K_s = 10^{-8.7} = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \Rightarrow$$

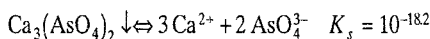
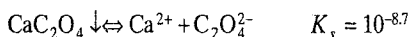
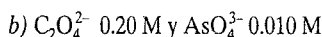
$$\Rightarrow [\text{Ca}^{2+}]_i = \frac{10^{-8.7}}{10^{-1.0}} = 2.0 \times 10^{-8} \text{ M}$$

y para el final de dicha precipitación:

$$K_s = 10^{-8.7} = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [\text{Ca}^{2+}]_f = \frac{10^{-8.7}}{10^{-4.0}} = 2.0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Como puede comprobarse a partir de los valores de concentración calculados, la sal que precipita en primer lugar es el $\text{CaC}_2\text{O}_4 \downarrow$, por necesitar menos concentración de Ca^{2+} para alcanzar el producto de solubilidad. Sin embargo, antes de que finalice su precipitación ya ha empezado a precipitar la segunda de las sales, $\text{CaF}_2 \downarrow$, dado que la concentración de Ca^{2+} necesaria para alcanzar el producto de solubilidad de esta sal es inferior a la correspondiente al final de la precipitación de la primera de las sales. En consecuencia, en estas condiciones no es posible separar cuantitativamente los iones F^- y $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ por precipitación fraccionada.



Para resolver este caso se aplica el mismo procedimiento seguido en el apartado anterior. Así, las concentraciones de Ca^{2+} necesarias para que se inicie y para que finalice la precipitación de $\text{CaC}_2\text{O}_4 \downarrow$ son las siguientes:

$$[\text{Ca}^{2+}]_i = \frac{10^{-8.7}}{2.0 \times 10^{-1}} = 1.0 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$$[\text{Ca}^{2+}]_f = \frac{10^{-8.7}}{2.0 \times 10^{-4}} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Para que se inicie y finalice la precipitación de $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \downarrow$ se requieren las siguientes concentraciones de Ca^{2+}

$$[\text{Ca}^{2+}]_i = \sqrt[3]{\frac{10^{-18.2}}{(1.0 \times 10^{-2})^2}} = 1.8 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Ca}^{2+}]_f = \sqrt[3]{\frac{10^{-18.2}}{(1.0 \times 10^{-5})^2}} = 1.8 \times 10^{-3} \text{ M}$$

La primera sal en precipitar es el oxalato de calcio. Dado que la concentración de Ca^{2+} al finalizar la precipitación de $\text{CaC}_2\text{O}_4 \downarrow$ es inferior a la necesaria para que comience la precipitación de $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \downarrow$, en este caso sí es posible la separación de los aniones $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ y AsO_4^{3-} por precipitación fraccionada de sus sales cálcicas, si bien el margen de concentración del ion precipitante entre el final de la precipitación de la sal más insoluble y el comienzo de la precipitación de la segunda sal es, como puede observarse, muy reducido.

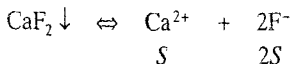
Efecto de ion común y efecto salino

Ejemplo 4.4. Calcular la solubilidad de las sales y las concentraciones de los iones Ca^{2+} y Ag^+ , respectivamente, en los siguientes casos: a) disolución saturada de CaF_2 en presencia de NaF 0.10 M; b) disolución saturada de AgCl en presencia de KCl 0.00010 M; c) disolución saturada de AgSCN en presencia de KNO_3 0.10 M.

Solución

a) $\text{CaF}_2 \downarrow$ en presencia de NaF 0.10 M.

Se trata de calcular la solubilidad de una sal poco soluble en presencia de un electrólito fuerte y soluble que contiene uno de los iones del precipitado, F^- , dándose por tanto un *efecto de ion común*. Además, la concentración de electrólito NaF es suficientemente alta como para poder despreciar la contribución de iones F^- procedentes del precipitado.



$$K_s = 10^{-10.4} = [\text{Ca}^{2+}][\text{F}^-]^2 = S \times (2S + 0.10)^2 \approx S \times (0.1)^2$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = S = 4.0 \times 10^{-9} \text{ M}$$

En ausencia de este electrólito la solubilidad del fluoruro de calcio en agua es 2.2×10^{-4} M. Por

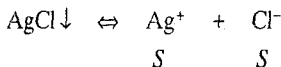
tanto, como era de esperar, por *efecto de ion común* disminuye considerablemente la solubilidad de la sal.

Se podría considerar también el efecto que produce el aumento de la fuerza iónica de la disolución, por la presencia de NaF , sobre la solubilidad de CaF_2 , conocido como *efecto salino*. Sin embargo, este efecto es poco significativo en comparación con el de ion común y la mayoría de las veces sólo se tiene en cuenta en ausencia de éste, salvo que se requieran resultados muy exactos.

No obstante, una vez que se explique en el apartado c) el procedimiento que se sigue para evaluar el efecto salino, al final del problema se calculará la aportación de dicho efecto en este caso.

b) $\text{AgCl} \downarrow$ en presencia de KCl 0.00010 M.

Se trata nuevamente de un caso de *efecto de ion común* pero ahora con una concentración de electrólito fuerte mucho menor, de tal forma que la contribución de Cl^- procedente del precipitado puede no ser despreciable frente a la del electrólito fondo.



$$K_s = 10^{-9.7} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = S \times (S + 1.0 \times 10^{-4}) = S^2 + 1.0 \times 10^{-4} S$$

$$[\text{Ag}^+] = S = 2.0 \times 10^{-6} \text{ M}$$

En ausencia de electrólito la solubilidad del cloruro de plata en agua es 1.4×10^{-5} M, lo que demuestra otra vez la disminución de la solubilidad por efecto de ion común, aunque ahora la influencia es menor que en el caso anterior debido a la baja concentración de electrólito.

c) $\text{AgSCN} \downarrow$ en presencia de KNO_3 0.10 M

Se trata ahora de calcular la solubilidad de una sal poco soluble en presencia de un electrólito constituido por iones distintos a los del precipitado, que producen un aumento de la fuerza iónica de la disolución y afectan a los coeficien-

tes de actividad de los iones que forman el precipitado, lo que se conoce como *efecto salino*.

La fuerza iónica se calcula de acuerdo con la expresión:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i (c_i \times z_i^2)$$

Por tanto, en este caso será:

$$\mu = \frac{1}{2} (c_{K^+} \times z_{K^+}^2 + c_{NO_3^-} \times z_{NO_3^-}^2) \Rightarrow \mu = 0.10 \text{ M}$$

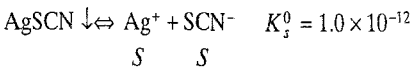
Los coeficientes de actividad de los iones del precipitado dependen de la fuerza iónica de la disolución y pueden calcularse de acuerdo con la ley de Debye-Hückel ampliada (Harris, 2001):

$$-\log \gamma_i \approx 0.512 z_i^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \alpha \frac{\sqrt{\mu}}{305}} \quad (\text{a } 25^\circ\text{C})$$

donde α es el tamaño del ion, en picómetros, en disolución acuosa. Teniendo en cuenta que los radios de los iones Ag^+ y SCN^- en disolución acuosa son 250 pm y 350 pm, respectivamente, los coeficientes de actividad correspondientes son:

$$\gamma_{Ag^+} = 0.74 \quad ; \quad \gamma_{SCN^-} = 0.76$$

Teniendo en cuenta estos coeficientes y considerando que la constante bibliográfica es la termodinámica o de actividades se tiene:



$$K_s^0 = a_{Ag^+} \cdot a_{SCN^-} = [Ag^+] \gamma_{Ag^+} [SCN^-] \gamma_{SCN^-} = K_s \gamma_{Ag^+} \gamma_{SCN^-}$$

$$1.0 \times 10^{-12} = K_s (0.74) (0.76) \Rightarrow K_s = 1.8 \times 10^{-12}$$

$$1.8 \times 10^{-12} = [Ag^+] [SCN^-] = S^2 \Rightarrow S = 1.3 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$[Ag^+] = [SCN^-] = 1.3 \times 10^{-6} \text{ M}$$

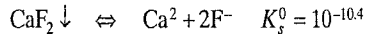
La solubilidad del tiocianato de plata en agua es $1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$, por tanto se comprueba que la presencia en concentraciones elevadas de iones distintos a los que forman el precipitado da lugar a un ligero aumento de la solubilidad, lo que como se ha indicado se denomina *efecto salino*.

Finalmente, y como antes se ha indicado, se procede a continuación a evaluar el efecto salino debido al NaF en la solubilidad del $CaF_2 \downarrow$, apartado a) del problema.

La fuerza iónica es $\mu = 0.10 \text{ M}$ y, teniendo en cuenta que los radios en disolución acuosa de F^- y Ca^{2+} son 350 y 600 pm, respectivamente, los factores de actividad que se obtienen por aplicación de la ley de Debye-Hückel son los siguientes:

$$\gamma_{Ca^{2+}} = 0.40 \quad ; \quad \gamma_{F^-} = 0.76$$

Por tanto, el producto de solubilidad aparente del fluoruro de calcio será:



$$K_s^0 = a_{Ca^{2+}} \times a_{F^-}^2 = [Ca^{2+}] \gamma_{Ca^{2+}} \times [F^-]^2 \times \gamma_{F^-}^2 = K_s \times \gamma_{Ca^{2+}} \times \gamma_{F^-}^2$$

$$10^{-10.4} = k_s (0.40)(0.76)^2 \Rightarrow k_s = 1.7 \times 10^{-10}$$

y la solubilidad dedicha sal resulta entonces

$$1.7 \times 10^{-10} = [Ca^{2+}][F^-]^2 = S(2S + 0.10)^2 = S(0.10)^2 \Rightarrow S = 1.7 \times 10^{-8} \text{ M}$$

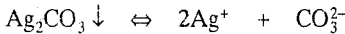
Por tanto, la solubilidad alcanza un valor algo superior al calculado sin considerar el *efecto salino*, aunque como puede observarse dicho efecto es mucho menor que el originado por el de *ion común*.

Reacciones colaterales

Ejemplo 4.5. Calcular la solubilidad de los compuestos que se indican en los siguientes casos: a) Ag_2CO_3 en agua; b) $\text{Zn}(\text{OH})_2$ a pH 10.0 y en agua; c) PbCO_3 en una disolución de Na_2CO_3 0.0010 M; d) FeS en una disolución saturada de H_2S (0.10 M).

Solución:

a) Carbonato de plata en agua



En principio se calcula la solubilidad por el procedimiento ya conocido:

$$K_s = 10^{-11.0} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}] = (2S)^2 \times S = 4S^3 \Rightarrow S = 1.4 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{Ag}^+] = 2.8 \times 10^{-4} \text{ M}; [\text{CO}_3^{2-}] = 1.4 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Sin embargo, si se quiere un resultado más exacto hay que considerar la basicidad del ion carbonato.

En concreto, el pH de una disolución de CO_3^{2-} de concentración inicial $1.4 \times 10^{-4} \text{ M}$ es 10 (el cálculo detallado se ha explicado en el capítulo ácido-base).

Para tener en cuenta la influencia del pH sobre la solubilidad hay que considerar las reacciones colaterales o secundarias de protonación del anión así como las de formación de complejos hidroxilados solubles del catión. Para ello, al pH de la disolución se calculan los valores de los coeficientes α de dichas reacciones colaterales, es decir $\alpha_{\text{CO}_3^{2-}(\text{H}^+)}$ y $\alpha_{\text{Ag}^+(\text{OH}^-)}$:

$$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}(\text{H}^+)} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = 1 + \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} + \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_2 K_1}$$

$$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}(\text{H}^+)} = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-10.3}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{10^{-10.3} \times 10^{-6.4}} \Rightarrow \alpha_{\text{CO}_3^{2-}(\text{H}^+)} = 3 \quad (\text{pH} = 10)$$

$$\alpha_{\text{Ag}^+(\text{OH}^-)} = \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+]} = 1 + \frac{[\text{AgOH}]}{[\text{Ag}^+]} + \frac{[\text{Ag}(\text{OH})_2^-]}{[\text{Ag}^+]} = 1 + \beta_1 \times [\text{OH}^-] + \beta_2 \times [\text{OH}^-]^2$$

$$\alpha_{\text{Ag}^+(\text{OH}^-)} = 1 + 10^{2.3} \times [\text{OH}^-] + 10^{4.0} \times [\text{OH}^-]^2 \Rightarrow \alpha_{\text{Ag}^+(\text{OH}^-)} = 1 \quad (\text{pH} = 10)$$

El valor de $\alpha_{\text{Ag}^+(\text{OH}^-)}$ indica que, en estas condiciones, no se producen reacciones de formación de complejos hidroxilados del catión.

Las reacciones colaterales anteriores se tienen en cuenta en la solubilidad del precipitado mediante el producto de solubilidad condicional K'_s :

$$K'_s = [\text{Ag}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{Ag}^+]^2 \alpha_{\text{Ag}^+(\text{OH}^-)}^2 [\text{CO}_3^{2-}] \alpha_{\text{CO}_3^{2-}(\text{H}^+)} \\ K'_s = K_s \times \alpha_{\text{Ag}^+(\text{OH}^-)}^2 \cdot \alpha_{\text{CO}_3^{2-}(\text{H}^+)} \Rightarrow K'_s = 3.0 \times 10^{-11}$$

La solubilidad, S, de la sal será entonces:

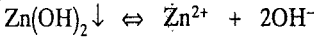
$$K'_s = 3.0 \times 10^{-11} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CO}_3^{2-}] = (2S)^2 \times S = 4S^3 \Rightarrow S = 2.0 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Por tanto, considerando la protonación del anión carbonato la solubilidad del carbonato de plata es ligeramente superior a la obtenida si se prescinde de este efecto. En otros casos puede encontrarse un aumento mucho más acusado.

El procedimiento de cálculo utilizado es sólo aproximado, dado que la determinación del pH se ha realizado a partir de una concentración inicial de carbonato calculada, de forma simplificada, sin considerar reacciones colaterales. Ahora bien, si se quiere un resultado más exacto, el procedimiento se puede repetir determi-

nando el pH con la nueva concentración de carbonato hallada, reiterando este cálculo hasta que no se observe diferencia de una etapa a la siguiente. No obstante, en la mayoría de los casos es más que suficiente con el procedimiento aquí desarrollado.

b) Hidróxido de cinc a pH 10.0:



Hay que tener en cuenta las reacciones colaterales o secundarias de formación de complejos hidroxilados solubles del cinc y calcular el producto de solubilidad condicional correspondiente:

$$\begin{aligned} K'_s &= [\text{Zn}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = \\ &= [\text{Zn}^{2+}] \alpha_{\text{Zn}^{2+}(\text{OH}^-)} [\text{OH}^-]^2 = K_s \times \alpha_{\text{Zn}^{2+}(\text{OH}^-)} \\ K'_s &= 10^{-14.8} \times \alpha_{\text{Zn}^{2+}(\text{OH}^-)} \end{aligned}$$

El coeficiente α de la reacción colateral del Zn^{2+} con los iones OH^- se calcula de modo análogo al del problema anterior:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Zn}^{2+}(\text{OH}^-)} &= 1 + 10^{4.4}[\text{OH}^-] + 10^{11.3}[\text{OH}^-]^2 + \\ &+ 10^{14.1}[\text{OH}^-]^3 + 10^{17.7}[\text{OH}^-]^4 \\ \alpha &= 2.2 \times 10^2 \quad (\text{pH} = 10.0) \end{aligned}$$

Resultando un producto de solubilidad condicional del hidróxido de cinc a pH 10.0 de

$$K'_s = 10^{-14.8} \times 2.2 \times 10^2 = 3.5 \times 10^{-12}$$

La solubilidad del hidróxido de cinc a pH 10.0 será entonces:

$$\begin{aligned} K'_s &= 3.5 \times 10^{-12} = [\text{Zn}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = \\ &= S \times (1.0 \times 10^{-4})^2 \Rightarrow S = 3.5 \times 10^{-4} \text{ M} \end{aligned}$$

Para calcular la solubilidad del hidróxido de cinc en agua se opera de manera similar a la explicada en el caso del carbonato de plata. Es

decir, primero se calcula la solubilidad prescindiendo de las reacciones laterales:

$$\begin{aligned} K_s &= 10^{-14.8} = [\text{Zn}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = \\ &= S \times (2S)^2 = 4S^3 \Rightarrow S = 7.3 \times 10^{-6} \text{ M} \end{aligned}$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = S = 7.3 \times 10^{-6} \text{ M};$$

$$[\text{OH}^-] = 2S = 1.5 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Lo que supone que el pH de la disolución será de 9.2.

A continuación, se calcula el producto de solubilidad condicional a este pH:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Zn}^{2+}(\text{OH}^-)} &= 52 \quad (\text{pH } 9.2) \\ K'_s &= K_s \times \alpha_{\text{Zn}^{2+}(\text{OH}^-)} \Rightarrow K'_s = 10^{-13.1} \end{aligned}$$

y, finalmente, se calcula la solubilidad del hidróxido de cinc en esas condiciones de pH:

$$\begin{aligned} K'_s &= 10^{-13.1} = [\text{Zn}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = \\ &= S \times (2S)^2 \Rightarrow S = 2.7 \times 10^{-5} \text{ M} \end{aligned}$$

c) Carbonato de plomo en una disolución de carbonato sódico 0.0010 M

Se trata de un caso en el que se da un efecto de ion común y además se producen reacciones colaterales de formación de complejos hidroxilados de Pb^{2+} .

En primer lugar se calcula el pH de una disolución de CO_3^{2-} 0.0010 M que, siguiendo el procedimiento habitual, resulta ser de 10.6. A continuación se halla el valor del coeficiente $\alpha_{\text{Pb}^{2+}(\text{OH}^-)}$:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Pb}^{2+}(\text{OH}^-)} &= 1 + 10^{7.3}[\text{OH}^-] + \\ &+ 10^{10.9}[\text{OH}^-]^2 + 10^{14.6}[\text{OH}^-]^3 \\ \alpha_{\text{Pb}^{2+}(\text{OH}^-)} &= 10^{4.8} \quad (\text{pH} = 10.6) \end{aligned}$$

resultando un producto de solubilidad condicional del carbonato de plomo

$$K'_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = K_s \times \alpha_{\text{Pb}^{2+}(\text{OH}^-)} = 10^{-13.5} \times 10^{4.8} = 10^{-8.7}$$

En este cálculo no se ha tenido de cuenta la reacción de protonación del carbonato dado que, al pH indicado, el coeficiente α de dicha reacción colateral es próximo a 1, es decir la especie mayoritaria es CO_3^{2-} , y su influencia en el producto de solubilidad poco significativa.

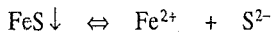
Finalmente se calcula la solubilidad del carbonato de plomo en estas condiciones, despreciando la pequeña contribución del ion carbonato procedente del precipitado:

$$K'_s = [\text{Pb}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = S \times (1.0 \times 10^{-3}) \\ \Rightarrow S = 2.0 \times 10^{-6} \text{ M}$$

d) Sulfuro ferroso en una disolución saturada de H_2S (0.10 M)

Una disolución saturada de H_2S tiene un pH de 4.0 y una concentración de S^{2-} de 1.0×10^{-13} M (véase capítulo de ácido-base).

Por tanto:



$$K_s = 10^{-18.1} = [\text{Fe}^{2+}][\text{S}^{2-}]$$

$$10^{-18.1} = S \times (1.0 \times 10^{-13})$$

$$S = [\text{Fe}^{2+}] = 7.9 \times 10^{-6} \text{ M}$$

El problema también se puede resolver considerando las reacciones colaterales de protonación del anión S^{2-} , calculando el producto de solubilidad condicional y siendo la concentración total de sulfuro $[\text{S}^{2-}] = 0.10 \text{ M}$.

$$\alpha_{\text{S}^{2-}(\text{H}^+)} = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-13}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{10^{-13} \cdot 10^{-7}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \alpha_{\text{S}^{2-}(\text{H}^+)} = 10^{12} \quad (\text{pH } 4.0)$$

$$K'_s = K_s \cdot \alpha_{\text{S}^{2-}(\text{H}^+)} = 10^{-18.1} \times 10^{12} = 10^{-6.1}$$

$$K'_s = 10^{-6.1} = [\text{Fe}^{2+}][\text{S}^{2-}] = S \times 0.10$$

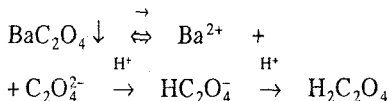
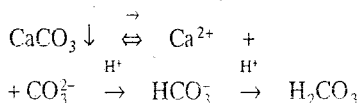
$$S = [\text{Fe}^{2+}] = 7.9 \times 10^{-6} \text{ M}$$

No se consideran las reacciones colaterales del Fe^{2+} con los iones OH^- porque son poco importantes a pH 4.0.

Ejemplo 4.6. Indicar a qué valor de pH desaparecerá el precipitado cuando se ponen en suspensión en un litro de agua 0.010 moles de: a) carbonato cálcico, b) oxalato de bario, y se acidifica lentamente.

Solución:

Tanto el anión carbonato, CO_3^{2-} , como el anión oxalato, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, originan reacciones de protonación al acidificar las suspensiones de sus sales, como bases que son, que desplazan hacia la derecha sus respectivos equilibrios de precipitación:



y aumentan, por tanto, la solubilidad de las sales, llegando incluso a solubilizarse totalmente (los precipitados desaparecen).

La concentración de CO_3^{2-} en el equilibrio, en el momento en que el precipitado de carbonato cálcico se disuelve, es la siguiente:

$$K_s = 10^{-8.4} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \\ 10^{-8.4} = 10^{-2.0} [\text{CO}_3^{2-}] \\ [\text{CO}_3^{2-}] = 4.0 \times 10^{-7} \text{ M}$$

Teniendo en cuenta que la concentración de carbonato total (en todas sus formas), debe ser 0.010 mol l^{-1} , de los que la mayoría corresponderán a alguna de sus formas protonadas, se puede calcular el coeficiente $\alpha_{\text{CO}_3^{2-}(\text{H}^+)}$ y a partir de éste obtener el valor de pH al cual el precipitado se disuelve:

$$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}(\text{H}^+)} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{1.0 \times 10^{-2}}{4.0 \times 10^{-7}} = 2.5 \times 10^4$$

$$\alpha_{\text{CO}_3^{2-}(\text{H}^+)} = 2.5 \times 10^4 = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-10.3}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{10^{-10.3} \cdot 10^{-6.4}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [\text{H}^+] = 5.3 \times 10^{-7} \text{ M}$$

Por tanto, la suspensión de carbonato de calcio se disolverá a pH 6.3.

En el caso del oxalato de bario se opera de igual modo

$$K_s = 10^{-7.0} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

$$10^{-7.0} = 10^{-2.0} [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]$$

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H}^+)} = \frac{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]} = \frac{1.0 \times 10^{-2}}{1.0 \times 10^{-5}} = 1.0 \times 10^3$$

$$\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{H}^+)} = 1.0 \times 10^3 = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-4.3}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{10^{-4.3} \times 10^{-1.3}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [\text{H}^+] = 3.1 \times 10^{-2} \text{ M}$$

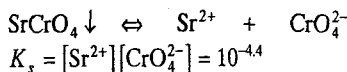
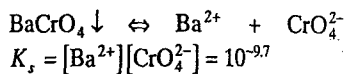
La suspensión de oxalato de bario se disolverá a pH 1.5. Por tanto, en este caso se requiere más acidificación dada la menor basicidad del anión $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ con respecto a la del CO_3^{2-} .

Ejemplo 4.7. Se introducen en un litro de agua pura 0.010 moles de Ba^{2+} y 0.010 moles de Sr^{2+} y, a continuación, se añaden 0.10 moles de CrO_4^{2-} .

- Calcular los porcentajes de bario y estroncio que han precipitado.
- ¿Entre qué límites debe mantenerse el pH de la disolución para que precipite cuantitativamente el bario sin que lo haga el estroncio?

Solución:

a) El CrO_4^{2-} forma sales poco solubles con los iones Ba^{2+} y Sr^{2+} , esto es, los correspondientes cromatos, cuyos productos de solubilidad son:



Debido a que ambos precipitados tienen la misma estequiometría, el primero en precipitar es el cromato de bario, dado su menor producto de solubilidad. La concentración que queda de Ba^{2+} en disolución será:

$$[\text{Ba}^{2+}] = \frac{10^{-9.7}}{1.0 \times 10^{-1}} = 2.0 \times 10^{-9} \text{ M}$$

Por tanto, el porcentaje de bario precipitado es prácticamente del 100%.

A continuación precipita el cromato de estroncio, más soluble que el anterior según indica su producto de solubilidad. La concentración que queda de Sr^{2+} en disolución será:

$$[\text{Sr}^{2+}] = \frac{10^{-4.4}}{1.0 \times 10^{-1}} = 4.0 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Lo que supone un porcentaje de estroncio precipitado del 96%.

En este cálculo, para simplificar, se ha despreciado la pequeña cantidad de CrO_4^{2-} que precipita en ambos casos. Sin embargo, si se quiere un valor más exacto, puede considerarse que la concentración de CrO_4^{2-} en el equilibrio será la inicial menos la que ha precipitado. Así, en el caso de bario se tendría:

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = (0.10 - 0.010) \text{ M}$$

y en el caso del estroncio

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = (0.090 - 0.010) \text{ M}$$

lo que afecta poco a los porcentajes indicados.

b) La solubilidad de los precipitados anteriores está afectada por el pH de la disolución, dado que el anión cromato puede experimentar reacciones de protonación. Para tener en cuenta este efecto hay que calcular los valores del coeficiente $\alpha_{\text{CrO}_4^{2-}(\text{H}^+)}$ y partir de éstos determinar el margen de pH en el que uno de los iones se encuentra precipitado mientras que el otro permanece en disolución.

Así, cuando el bario precipite cuantitativamente, en forma de $\text{BaCrO}_4 \downarrow$, la concentración de Ba^{2+} en disolución será la milésima parte de la inicial, es decir $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$, mientras que la de CrO_4^{2-} será:

$$K_s = 10^{-9.7} = [\text{Ba}^{2+}] [\text{CrO}_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-5} [\text{CrO}_4^{2-}]$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 2.0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

El valor del coeficiente α correspondiente a la reacción colateral de protonación del ion CrO_4^{2-} será:

$$\alpha_{\text{CrO}_4^{2-}(\text{H}^+)} = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{CrO}_4^{2-}]} = \frac{1.0 \times 10^{-1}}{2.0 \times 10^{-3}} = 5.0 \times 10^3$$

$$\alpha_{\text{CrO}_4^{2-}(\text{H}^+)} = 5.0 \times 10^3 = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-6.5}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{10^{1.0} \times 10^{-6.5}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [\text{H}^+] = 1.6 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 2.8$$

A valores de pH inferiores a 2.8 el precipitado de cromato de bario comenzará a disolverse, mientras que permanecerá como tal a valores de pH superiores a éste. Por lo que respecta al estroncio, en estas condiciones no se producirá la precipitación del $\text{SrCrO}_4 \downarrow$, dado que la concentración de CrO_4^{2-} no es suficiente para alcanzar su producto de solubilidad. La precipitación de esta sal tendrá lugar cuando la concentración de CrO_4^{2-} sea la siguiente:

$$K_s = 10^{-4.4} = [\text{Sr}^{2+}] [\text{CrO}_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-2} [\text{CrO}_4^{2-}]$$

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = 4.0 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Teniendo en cuenta, como en el caso anterior, el efecto de la acidez del medio, para que se alcance esta situación el pH de la disolución deberá ser el siguiente:

$$\alpha_{\text{CrO}_4^{2-}(\text{H}^+)} = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{CrO}_4^{2-}]} = \frac{1.0 \times 10^{-1}}{4.0 \times 10^{-3}} = 25$$

$$\alpha_{\text{CrO}_4^{2-}(\text{H}^+)} = 25 = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-6.5}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{10^{1.0} \times 10^{-6.5}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [\text{H}^+] = 7.6 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\text{pH} = 5.1$$

Por tanto, el Sr^{2+} permanecerá en disolución hasta pH 5.1, al no ser suficiente la concentración de CrO_4^{2-} en estas condiciones, para alcanzar el producto de solubilidad del $\text{SrCrO}_4 \downarrow$, siendo a partir de este valor cuando esta sal empezará a precipitar.

En consecuencia, en el margen de pH comprendido entre 2.8 y 5.1 el bario se encuentra precipitado cuantitativamente, como $\text{BaCrO}_4 \downarrow$, mientras que el estroncio permanece en disolución y, por tanto, en este intervalo se puede llevar a cabo la separación cuantitativa de ambos iones.

Ejemplo 4.8. Se dispone de una disolución que contiene Ni^{2+} y Mn^{2+} , cada uno en concentración 0.010 M. Calcular el intervalo de pH al cual será posible su separación cuantitativa empleando una disolución saturada de H_2S (0.10 M). ¿Qué ocurriría si la disolución contuviese, además, Ti^{3+} en concentración 0.010 M?

Solución:

El ion S^{2-} origina sulfuros poco solubles con Ni^{2+} y Mn^{2+} cuyos productos de solubilidad son:



$$K_s = [\text{Ni}^{2+}] [\text{S}^{2-}] = 10^{-19.4}$$



$$K_s = [\text{Mn}^{2+}] [\text{S}^{2-}] = 10^{-13.5}$$

La concentración de S^{2-} que se requiere para que empiece a precipitar el sulfuro de níquel, la más insoluble de las dos sales, será la siguiente:

$$[S^{2-}] = \frac{10^{-19.4}}{1.0 \times 10^{-2}} = 4.0 \times 10^{-18} \text{ M}$$

y la necesaria para que precipite cuantitativamente el Ni^{2+} (99.9%) será:

$$[S^{2-}] = \frac{10^{-19.4}}{1.0 \times 10^{-5}} = 4.0 \times 10^{-15} \text{ M}$$

Las concentraciones de S^{2-} correspondientes al inicio y finalización de la precipitación del sulfuro de manganeso serán:

$$[S^{2-}] = \frac{10^{-13.5}}{1.0 \times 10^{-2}} = 3.2 \times 10^{-12} \text{ M}$$

$$[S^{2-}] = \frac{10^{-13.5}}{1.0 \times 10^{-5}} = 3.2 \times 10^{-9} \text{ M}$$

Dado que la concentración de S^{2-} necesaria para que precipite cuantitativamente $NiS \downarrow$ es inferior a la que se requiere para que comience a precipitar $MnS \downarrow$, ambos iones, Ni^{2+} y Mn^{2+} , pueden separarse por precipitación en forma de sulfuros.

Para calcular el intervalo de pH en el que es posible llevar a cabo esta separación se debe tener en cuenta la reacción colateral de protonación del anión S^{2-} , calculando los correspondientes valores del coeficiente $\alpha_{S^{2-}(H^+)}$. Así, cuando ha precipitado cuantitativamente $NiS \downarrow$, la concentración de S^{2-} en el equilibrio será, como hemos visto, $4.0 \times 10^{-15} \text{ M}$ y esto conduce al siguiente valor del coeficiente α :

$$\alpha_{S^{2-}(H^+)} = \frac{[S^{2-}]}{[S^{2-}]} = \frac{1.0 \times 10^{-1}}{4.0 \times 10^{-15}} = 2.5 \times 10^{13}$$

a partir del cual se puede calcular el pH que debe tener la disolución para que la concentración de S^{2-} en el equilibrio sea la indicada:

$$\begin{aligned} \alpha_{S^{2-}(H^+)} &= 2.5 \times 10^{13} = \\ &= 1 + \frac{[H^+]}{10^{-13}} + \frac{[H^+]^2}{10^{-7} \times 10^{-13}} \equiv \frac{[H^+]^2}{10^{-20}} \end{aligned}$$

$$[H^+] = 5.0 \times 10^{-4} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 3.3$$

La aproximación realizada es correcta dado que a este pH el sulfuro se encuentra muy mayoritariamente en forma de H_2S y, por tanto, el último término de la ecuación es el principal. La resolución de la ecuación de 2.º grado conduce, como era de esperar, al mismo resultado.

Por tanto, a pH 3.3 ha precipitado cuantitativamente el $NiS \downarrow$, sin que haya comenzado a precipitar el $MnS \downarrow$. Para que se inicie la precipitación de este segundo sulfuro es necesario que la concentración de S^{2-} alcance el valor de $3.2 \times 10^{-12} \text{ M}$, como se ha demostrado anteriormente, lo que significa que el coeficiente α de la reacción colateral de protonación del sulfuro es de:

$$\alpha_{S^{2-}(H^+)} = \frac{[S^{2-}]}{[S^{2-}]} = \frac{1.0 \times 10^{-1}}{3.2 \times 10^{-12}} = 3.1 \times 10^{10}$$

y el pH de la disolución debe ser

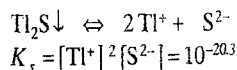
$$\begin{aligned} \alpha_{S^{2-}(H^+)} &= 3.1 \times 10^{10} = 1 + \frac{[H^+]}{10^{-13}} + \frac{[H^+]^2}{10^{-7} \times 10^{-13}} \Rightarrow \\ \Rightarrow [H^+] &= 1.8 \times 10^{-5} \text{ M} \end{aligned}$$

$$\text{pH} = 4.7$$

Por tanto, el Mn^{2+} permanece en disolución hasta pH 4.7, por no alcanzarse el producto de solubilidad de su correspondiente sulfuro.

En consecuencia, en el margen de pH comprendido entre 3.3 y 4.7 es posible la separación cuantitativa de los iones Ni^{2+} y Mn^{2+} empleando una disolución saturada de H_2S .

Si la disolución contuviera además Tl^+ se daría también la precipitación de su correspondiente sulfuro:



La concentración de S^{2-} necesaria para que comenzara la precipitación de este sulfuro sería de:

$$[S^{2-}] = \frac{10^{-20.3}}{(1.0 \times 10^{-2})^2} = 5.0 \times 10^{-17} \text{ M}$$

y en el final de la precipitación se tendría:

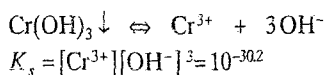
$$[S^{2-}] = \frac{10^{-20.3}}{(1.0 \times 10^{-5})^2} = 5.0 \times 10^{-11} \text{ M}$$

En consecuencia, según demuestran las concentraciones de S^{2-} calculadas, el $Tl_2S \downarrow$ empezaría a precipitar antes de que terminara de hacerlo el $NiS \downarrow$, no siendo posible, por tanto, la separación cuantitativa de estos iones. Tampoco lo sería la separación de Tl^+ y Mn^{2+} , dado que el sulfuro de manganeso empieza a precipitar antes de que haya terminado de hacerlo, de forma cuantitativa, el sulfuro de talio (I).

Ejemplo 4.9. A una disolución de Cr (III), regulada a pH 8.0, se añade F^- hasta una concentración final de 0.10 M. Calcular la concentración de Cr (III) necesaria para que comience a precipitar el $Cr(OH)_3$.

Solución:

El producto de solubilidad del hidróxido de cromo (III) es el siguiente:



En un medio regulado a pH 8.0, la precipitación de este hidróxido se iniciará cuando la concentración de Cr^{3+} en el equilibrio sea igual a:

$$[Cr^{3+}] = \frac{10^{-30.2}}{(1.0 \times 10^{-6})^3} = 6.3 \times 10^{-13} \text{ M}$$

Sin embargo, en presencia del ion F^- , el Cr (III) da lugar a las siguientes especies CrF_2^+ ,

CrF_2^+ y CrF_3 , lo cual afecta a la precipitación del correspondiente hidróxido de cromo (III). Asimismo, el Cr (III) origina complejos hidroxilados que también pueden influir en la solubilidad de su hidróxido. El efecto resultante de estas reacciones laterales es un aumento de la solubilidad de este hidróxido, al desplazarse a la derecha el equilibrio arriba indicado, y, en consecuencia, de la concentración total de Cr (III) en disolución, aunque la concentración del ion libre Cr^{3+} siga siendo la calculada inicialmente.

Para tener en cuenta la influencia que la formación de estas especies fluoruradas e hidroxiladas de Cr (III) ejerce sobre la precipitación del hidróxido de cromo, se puede calcular el coeficiente α correspondiente a las reacciones laterales de formación de estos complejos, cuyas constantes se encuentran recogidas en el apéndice del libro.

$$\alpha_{Cr^{3+}(F^-,OH^-)} = 1 + 10^{4.4}[F^-] + 10^{7.8}[F^-]^2 + 10^{10.3}[F^-]^3 + 10^{10.1}[OH^-] + 10^{17.8}[OH^-]^2 + 10^{29.9}[OH^-]^4$$

$$\alpha_{Cr^{3+}(F^-,OH^-)} = 2.2 \times 10^7$$

A continuación, conocido el valor de este coeficiente, se puede calcular la concentración total de Cr (III), en equilibrio, que se tiene en estas condiciones:

$$\alpha_{Cr^{3+}(F^-,OH^-)} = 2.2 \times 10^7 = \frac{[Cr^{3+}]_T}{[Cr^{3+}]} = \frac{[Cr^{3+}]_T}{6.3 \times 10^{-13}} \Rightarrow$$

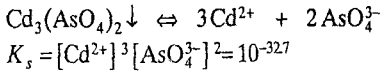
$$\Rightarrow [Cr^{3+}]_T = 1.4 \times 10^{-5} \text{ M}$$

En consecuencia, la precipitación de $Cr(OH)_3 \downarrow$ comenzará cuando la concentración de Cr (III) sea 1.4×10^{-5} M.

Ejemplo 4.10. Calcular la concentración de arseniato necesaria para precipitar cuantitativamente 1.0 mmol de Cd^{2+} de una disolución amoniacal de 100 ml de pH 9.0, si la concentración de NH_3 libre en equilibrio es 0.050 M.

Solución:

El arseniato de cadmio, $Cd_3(AsO_4)_2 \downarrow$, es una sal poco soluble cuyo producto de solubilidad es el siguiente:



En un medio amoniacal el Cd^{2+} origina complejos con NH_3 y también, considerando el pH básico de la disolución, puede formar complejos hidroxilados, lo que hará aumentar la solubilidad de esta sal. Para tener en cuenta este efecto se calcula el correspondiente coeficiente α de las reacciones colaterales de formación de estas especies complejas. Teniendo en cuenta los valores de sus constantes de formación y las condiciones de pH y concentración de NH_3 especificadas, el coeficiente α será el siguiente:

$$\alpha_{Cd^{2+}(NH_3, OH^-)} = 1 + 10^{2.7} [NH_3] + 10^{4.8} [NH_3]^2 + 10^{6.2} [NH_3]^3 + 10^{7.1} [NH_3]^4 + 10^{8.6} [NH_3]^5 + 10^{5.1} [NH_3]^6 + 10^{4.2} [OH^-] + 10^{8.3} [OH^-]^2 + 10^{9.0} [OH^-]^3 + 10^{8.6} [OH^-]^4$$

$$\alpha_{Cd^{2+}(NH_3, OH^-)} = 4.6 \times 10^2$$

Puede comprobarse que, en las condiciones indicadas, la formación de complejos hidroxilados de Cd^{2+} es poco significativa frente a la de las correspondientes especies amoniacales.

Para el AsO_4^{3-} :

$$\alpha_{AsO_4^{3-}(H^+)} = 1 + \frac{[H^+]}{10^{-11.5}} + \frac{[H^+]^2}{10^{-11.5} \times 10^{-7.0}} + \frac{[H^+]^3}{10^{-11.5} \times 10^{-7.0} \times 10^{-2.2}}$$

$$pH = 9.0 \Rightarrow \alpha_{AsO_4^{3-}(H^+)} = 3.2 \times 10^2$$

Por tanto, el producto de solubilidad condicional será:

$$K'_s = K_s \times \alpha_{Cd}^3 \times \alpha_{AsO_4}^2 = 10^{-32.7} \times (4.6 \times 10^2)^3 \times (3.2 \times 10^2)^2 = 1.9 \times 10^{-20}$$

La concentración total de Cd (II) en equilibrio, cuando se ha producido la precipitación completa (cuantitativa) del correspondiente arseniato es de 1.0×10^{-5} M, dado que su concentración inicial es de 1.0×10^{-2} M.

Así, la concentración total de AsO_4^{3-} en equilibrio con el precipitado es:

$$1.9 \times 10^{-20} = (1.0 \times 10^{-5})^3 \times [AsO_4^{3-}]^2 \Rightarrow [AsO_4^{3-}] = 4.4 \times 10^{-3} \text{ M}$$

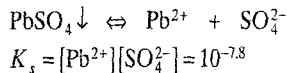
Finalmente, la concentración de AsO_4^{3-} necesaria para precipitar cuantitativamente $Cd_3(AsO_4)_2 \downarrow$, en las condiciones especificadas, será:

$$C_{AsO_4^{3-}} = [AsO_4^{3-}] + \frac{2}{3} \times 0.01 = 0.011 \text{ M}$$

Ejemplo 4.11. Calcular la máxima concentración de sulfato que puede tener una disolución, regulada a pH 2.0, que contiene $Pb(NO_3)_2$ 1.0×10^{-2} M y AEDT 1.0 M, para que no tenga lugar la precipitación del sulfato de plomo.

Solución:

El producto de solubilidad del sulfato de plomo, $PbSO_4 \downarrow$, es



El ion Pb^{2+} da lugar a un complejo con AEDT (Y^{4-}), PbY^{2-} , cuya formación lógicamente afectará a la solubilidad de esta sal, y cuya constante de formación es:

$$Pb^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons PbY^{2-}$$

$$K = \frac{[PbY^{2-}]}{[Pb^{2+}][Y^{4-}]} = 10^{18.3}$$

Como en casos anteriores, el efecto sobre la solubilidad del sulfato de plomo puede evaluarse a partir del coeficiente α de la reacción lateral de formación de este complejo. Así, se tiene:

$$\alpha_{\text{Pb}^{2+}(\text{Y}^{4-})} = \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]} = \frac{[\text{Pb}^{2+}] + [\text{PbY}^{2-}]}{[\text{Pb}^{2+}]} = 1 + 10^{18.3} [\text{Y}^{4-}]$$

Sin embargo, también hay que considerar el efecto del pH sobre la formación del complejo PbY^{2-} , dado que la especie Y^{4-} , como anión básico que es, experimentará reacciones de protonación que, naturalmente, afectarán a su concentración. Este efecto puede también evaluarse a partir de la reacción lateral correspondiente a dicha reacción de protonación:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Y}^{4-}(\text{H}^+)} &= 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_4} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_4 \times K_3} + \frac{[\text{H}^+]^3}{K_4 \times K_3 \times K_2} + \\ &+ \frac{[\text{H}^+]^4}{K_4 \times K_3 \times K_2 \times K_1} = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-11}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{10^{-11} \times 10^{-6.3}} + \\ &+ \frac{[\text{H}^+]^3}{10^{-11} \times 10^{-6.3} \times 10^{-2.5}} + \frac{[\text{H}^+]^4}{10^{-11} \times 10^{-6.3} \times 10^{-2.5} \times 10^{-1.9}} \end{aligned}$$

En un medio de pH 2.0, el valor de este coeficiente es de:

$$\alpha_{\text{Y}^{4-}(\text{H}^+)} = 1.3 \times 10^{14}$$

A partir del valor de este coeficiente se puede conocer la concentración de la especie Y^{4-} , teniendo en cuenta que la concentración total de AEDT en todas sus formas más o menos protonadas es 1.0 M, despreciando la pequeña cantidad complejada con el plomo. En consecuencia, se tiene:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Y}^{4-}(\text{H}^+)} = 1.3 \times 10^{14} &= \frac{[\text{Y}^{4-}]}{[\text{Y}^{4-}]} = \frac{1.0}{[\text{Y}^{4-}]} \Rightarrow \\ \Rightarrow [\text{Y}^{4-}] &= 7.7 \times 10^{-15} \text{ M} \end{aligned}$$

Conocida esta concentración se puede calcular el valor del coeficiente correspondiente a la reacción colateral de formación del complejo PbY^{2-} :

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Pb}^{2+}(\text{Y}^{4-})} &= 1 + 10^{18.3} [\text{Y}^{4-}] = \\ &= 1 + 10^{18.3} \times 7.7 \times 10^{-15} = 1.5 \times 10^4 \end{aligned}$$

A continuación, se calcula el producto de solubilidad condicional del sulfato de plomo:

$$K'_s = K_s \times \alpha_{\text{Pb}^{2+}(\text{Y}^{4-})} = 10^{-7.8} \times 1.5 \times 10^4 = 2.4 \times 10^{-4}$$

y, una vez conocida esta constante, se determina la máxima concentración de ion SO_4^{2-} que puede tenerse en el equilibrio sin que se produzca la precipitación de dicha sal:

$$\begin{aligned} K'_s = 2.4 \times 10^{-4} &= [\text{Pb}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-2} [\text{SO}_4^{2-}] \\ [\text{SO}_4^{2-}] &= 2.4 \times 10^{-2} \text{ M} \end{aligned}$$

También se puede operar calculando, a partir del valor del coeficiente $\alpha_{\text{Pb}^{2+}(\text{Y}^{4-})}$, la concentración de ion Pb^{2+} en equilibrio:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Pb}^{2+}(\text{Y}^{4-})} = 1.5 \times 10^4 &= \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{[\text{Pb}^{2+}]} = \frac{1.0 \times 10^{-2}}{[\text{Pb}^{2+}]} \Rightarrow \\ \Rightarrow [\text{Pb}^{2+}] &= 6.7 \times 10^{-7} \text{ M} \end{aligned}$$

y, ahora, determinar la máxima concentración de SO_4^{2-} , en equilibrio, utilizando el producto de solubilidad:

$$\begin{aligned} K_s = 10^{-7.8} &= [\text{Pb}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] = 6.7 \times 10^{-7} [\text{SO}_4^{2-}] \\ [\text{SO}_4^{2-}] &= 2.4 \times 10^{-2} \text{ M} \end{aligned}$$

Si se quiere calcular la concentración total de sulfato en equilibrio, $[\text{SO}_4^{2-}]'$, es decir considerando su reacción de protonación con formación de bisulfato, HSO_4^- , se opera de la forma habitual calculando el valor del coeficiente $\alpha_{\text{SO}_4^{2-}(\text{H}^+)}$ al pH de trabajo, en este caso 2.0:

$$\alpha_{\text{SO}_4^{2-}(\text{H}^+)} = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-2.0}}; \text{pH} = 2.0 \Rightarrow \alpha_{\text{SO}_4^{2-}(\text{H}^+)} = 2.0$$

Por tanto, la concentración total de sulfato será:

$$\alpha_{\text{SO}_4^{2-}(\text{H}^+)} = 2.0 = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{2.4 \times 10^{-2}} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [\text{SO}_4^{2-}] = 4.8 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Ejemplo 4.12. Se tiene una disolución de Ba^{2+} a la que se añade otra de SO_4^{2-} , ambas a pH 10, de modo que sus concentraciones en el momento de la mezcla son $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$. ¿Será cuantitativa la precipitación? ¿Qué cantidad de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hay que añadir a 100 ml de esta disolución para evitar la precipitación?

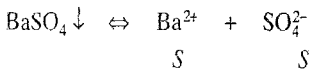
Solución:

El producto de las concentraciones iónicas de Ba^{2+} y SO_4^{2-} en el momento de la mezcla es:

$$[\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = (1.0 \times 10^{-2})(1.0 \times 10^{-2}) = 1.0 \times 10^{-4}$$

valor superior al producto de solubilidad del $\text{BaSO}_4 \downarrow$, $K_s = 10^{-10}$, por lo que se producirá la precipitación de esta sal.

Para evaluar si la precipitación de sulfato de bario es cuantitativa se calculan las concentraciones una vez alcanzado el equilibrio

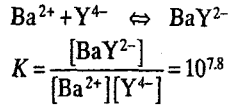


$$K_s = 10^{-10} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = S^2 \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [\text{Ba}^{2+}] = S = 1.0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Dado que la concentración de Ba^{2+} en el equilibrio es el 0.1 % de la inicial, la precipitación es cuantitativa.

En presencia de AEDT se origina el complejo BaY^{2-} cuya constante de formación es:



La formación de este complejo puede evitar la precipitación del sulfato de bario. Para ello tiene que cumplirse que el producto de solubilidad condicional de esta sal, K'_s , sea igual al producto de las concentraciones iónicas, es decir:

$$K'_s = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] =$$

$$= (1.0 \times 10^{-2})(1.0 \times 10^{-2}) = 1.0 \times 10^{-4}$$

y, por tanto, el coeficiente $\alpha_{\text{Ba}^{2+}(\text{Y}^{4-})}$ correspondiente a la reacción lateral de formación de este complejo deberá ser:

$$K'_s = 1.0 \times 10^{-4} = K_s \cdot \alpha_{\text{Ba}^{2+}(\text{Y}^{4-})} =$$

$$= 10^{-10} \cdot \alpha_{\text{Ba}^{2+}(\text{Y}^{4-})} \Rightarrow \alpha_{\text{Ba}^{2+}(\text{Y}^{4-})} = 1.0 \times 10^6$$

Conocido el valor de este coeficiente se puede calcular la concentración de Y^{4-} que hay en el equilibrio en estas condiciones. Así, se tiene:

$$\alpha_{\text{Ba}^{2+}(\text{Y}^{4-})} = 1.0 \times 10^6 = 1 + 10^{7.8} [\text{Y}^{4-}]$$

Sin embargo, hay que considerar también las reacciones de protonación de Y^{4-} , que se evalúan mediante el coeficiente $\alpha_{\text{Y}^{4-}(\text{H}^+)}$. En un medio de pH 10 este coeficiente tiene un valor de 11, como puede comprobarse fácilmente siguiendo el procedimiento explicado en anteriores problemas.

Por tanto, la concentración de la especie Y^{4-} será:

$$\alpha_{\text{Y}^{4-}(\text{H}^+)} = 11 = \frac{[\text{Y}^{4-}]}{[\text{Y}^{4-}]} \Rightarrow [\text{Y}^{4-}] = \frac{[\text{Y}^{4-}]}{11}$$

y sustituyendo en la ecuación del coeficiente $\alpha_{\text{Ba}^{2+}(\text{Y}^{4-})}$ se puede determinar la concentración total de AEDT en el equilibrio:

$$\alpha_{\text{Ba}^{2+}(\text{Y}^{4-})} = 1 + 10^{7.8} \frac{[\text{Y}^{4-}]}{11} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [\text{Y}^{4-}] = 1.7 \times 10^{-1} \text{ M}$$

Si se considera, además, la concentración de AEDT en el complejo BaY^{2-} , que lógicamente será $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$, la concentración total de AEDT en sus distintas formas será $1.8 \times 10^{-1} \text{ M}$ y, por tanto, la cantidad de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ que hay que añadir a 100 ml de la disolución para que no tenga lugar la precipitación del sulfato de bario será la siguiente:

$$1.8 \times 10^{-1} = \frac{\text{g} / 372.24}{0.100} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow 6.7 \text{ g de } \text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

Ejemplo 4.13. La oxina, HR, precipita oxinatos de estequiometría MR_2 con Mn^{2+} , Ca^{2+} y Ba^{2+} . Si se considera que la concentración total de oxina en disolución es constante e igual a 0.10 M y que la concentración de cada uno de los cationes es 0.010 M, ¿a qué pH comienza a precipitar cada uno de ellos? ¿Se podrán separar cuantitativamente? ¿Qué concentración quedará de cada catión a pH 7.5?

Solución:

La oxina experimenta reacciones de protonación que, lógicamente, afectan a la solubilidad de sus correspondientes sales u oxinatos, efecto que puede evaluarse mediante el cálculo del coeficiente $\alpha_{\text{R}^-(\text{H}^+)}$ correspondiente a dichas reacciones colaterales.

La precipitación de los oxinatos se producirá cuando se alcancen los correspondientes productos de solubilidad condicional, los cuales en este caso, teniendo en cuenta las concentraciones iniciales de los iones, presentan para las tres sales el siguiente valor:

$$K'_s = [\text{M}^{2+}] [\text{R}^-]^2 = (0.01)(0.1)^2 = 1.0 \times 10^{-4}$$

Para conocer el pH al cual comienza a precipitar cada una de estas sales hay que calcular en primer lugar el valor del coeficiente $\alpha_{\text{R}^-(\text{H}^+)}$.

Así, para los tres oxinatos metálicos se tiene:

$$K'_s = [\text{M}^{2+}] [\text{R}^-]^2 =$$

$$= [\text{M}^{2+}] [\text{R}^-]^2 \times \alpha_{\text{R}^-(\text{H}^+)}^2 = K_s \times \alpha_{\text{R}^-(\text{H}^+)}^2$$

Teniendo en cuenta que los valores de los productos de solubilidad de los correspondientes oxinatos de manganeso, calcio y bario son $10^{-21.6}$, $10^{-10.4}$ y $10^{-7.6}$, respectivamente, no se producirá la precipitación de dichos oxinatos hasta que los coeficientes $\alpha_{\text{R}^-(\text{H}^+)}$ sean los siguientes:

$$\text{MnR}_2 \downarrow \Rightarrow \alpha_{\text{R}^-(\text{H}^+)} = 6.3 \times 10^8$$

$$\text{CaR}_2 \downarrow \Rightarrow \alpha_{\text{R}^-(\text{H}^+)} = 1.6 \times 10^3$$

$$\text{BaR}_2 \downarrow \Rightarrow \alpha_{\text{R}^-(\text{H}^+)} = 6.3 \times 10^1$$

Considerando la expresión que define a estos coeficientes $\alpha_{\text{R}^-(\text{H}^+)}$, es decir:

$$\alpha_{\text{R}^-(\text{H}^+)} = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_2 \cdot K_1} =$$

$$= 1 + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-10}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{10^{-10} \times 10^{-5.0}}$$

se pueden conocer los valores de pH a partir de los cuales se iniciará la precipitación de los correspondientes oxinatos:

$$\text{MnR}_2 \downarrow \Rightarrow \text{pH} = 3.1$$

$$\text{CaR}_2 \downarrow \Rightarrow \text{pH} = 6.8$$

$$\text{BaR}_2 \downarrow \Rightarrow \text{pH} = 8.2$$

Para saber si se pueden separar cuantitativamente los iones hay que calcular a qué valores de pH se produce el final de la precipitación de sus correspondientes oxinatos.

Los productos de solubilidad condicional serán ahora:

$$K'_s = [M^{2+}][R^-]^2 = (1.0 \times 10^{-5})(0.1)^2 = 1.0 \times 10^{-7}$$

Los valores del coeficiente $\alpha_{R^-(H^+)}$ y de los correspondientes valores de pH al llegar al final de la precipitación de los oxinatos de manganeso y de calcio, operando igual que antes, serán los siguientes:

$$MnR_2 \downarrow \Rightarrow \alpha_{R^-(H^+)} = 2.0 \times 10^7 \Rightarrow \text{pH} = 3.9$$

$$CaR_2 \downarrow \Rightarrow \alpha_{R^-(H^+)} = 5.0 \times 10^1 \Rightarrow \text{pH} = 8.3$$

En consecuencia, en el intervalo de pH comprendido entre 3.9 y 6.8 se podrá separar cuantitativamente el ion manganeso, en forma de su correspondiente oxinato, de los iones Ca^{2+} y Ba^{2+} , los cuales permanecerán en disolución por no haberse alcanzado en dicho intervalo su producto de solubilidad condicional. Sin embargo, no será posible la separación cuantitativa de estos dos últimos iones, dado que el final de la precipitación del $CaR_2 \downarrow$ se produce a un pH mayor, 8.3, que el de inicio de la precipitación del $BaR_2 \downarrow$, pH 8.2. No obstante, se podrán separar casi cuantitativamente dado que cuando comienza la precipitación de este último oxinato la concentración de Ca^{2+} en el equilibrio es tan sólo de 1.6×10^{-5} M, es decir el 0.16% de la inicial, o lo que es lo mismo, más del 99.8% de este ion está ya precipitado.

Finalmente, para el cálculo de las concentraciones de cada uno de los cationes en un medio de pH 7.5 se determina en primer lugar el valor del coeficiente de la reacción lateral de protonación de la oxina, según la expresión vista más arriba, obteniéndose:

$$\alpha_{R^-(H^+)} \stackrel{\text{pH}=7.5}{\Rightarrow} 3.2 \times 10^2$$

A continuación se calculan los correspondientes productos de solubilidad condicional y, a partir de ellos, las concentraciones de los iones en el equilibrio en estas condiciones:

$$K'_s = [M^{2+}][R^-]^2 = [M^{2+}][R^-]^2 \times \alpha_{R^-(H^+)}^2 = K_s \times \alpha_{R^-(H^+)}^2$$

$$MnR_2 \downarrow \Rightarrow K'_s = 2.6 \times 10^{-17} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [Mn^{2+}] = 2.6 \times 10^{-15} \text{ M}$$

$$CaR_2 \downarrow \Rightarrow K'_s = 4.1 \times 10^{-6} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow [Ca^{2+}] = 4.1 \times 10^{-4} \text{ M}$$

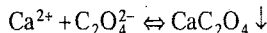
En el caso del Ba^{2+} la concentración que se tiene a pH 7.5 es la inicial, es decir 1.0×10^{-2} M, dado que en este medio de pH no se ha iniciado todavía la precipitación de su correspondiente oxinato.

Gravimetrías

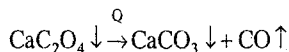
Ejemplo 4.14. El calcio de una muestra de 0.7554 g de piedra caliza, previamente disuelta, fue precipitado como oxalato y, posteriormente, calentado hasta su transformación en carbonato cálcico. El peso de este compuesto fue de 0.3015 g. Calcular el porcentaje de calcio en la muestra de piedra caliza.

Solución:

Se procede a la precipitación del calcio de la muestra como oxalato, es decir:



Posteriormente, este precipitado se transforma, aplicando el tratamiento térmico adecuado, en carbonato de calcio:



Por tanto, se cumple que:

$$\text{moles Ca} = \text{moles } CaC_2O_4 = \text{moles } CaCO_3$$

$$\frac{g \text{ Ca}}{\text{PatCa}} = \frac{g \text{ CaCO}_3}{\text{PmCaCO}_3}$$

$$g \text{ Ca} = g \text{ CaCO}_3 \times \frac{\text{Pat Ca}}{\text{Pm CaCO}_3} = g \text{ CaCO}_3 \times \frac{40.08}{100.09}$$

El cociente entre los pesos atómicos, o moleculares, de las sustancias buscada (numerador) y pesada (denominador), es conocido como *factor gravimétrico*, en este caso es 40.08/100.09 = 0.4004.

En consecuencia, el porcentaje de calcio en la muestra será:

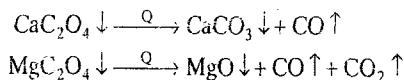
$$g \text{ Ca} = 0.3015 \times \frac{40.08}{100.09} = 0.1207 \text{ g}$$

$$\% \text{ Ca} = \frac{g \text{ Ca}}{g \text{ muestra}} \times 100 = \frac{0.1207}{0.7554} \times 100 = 15.98\%$$

Ejemplo 4.15. Una muestra de oxalatos de calcio y magnesio se analiza termogravimétricamente. Después de calefacción hasta formación de carbonato cálcico y óxido de magnesio, la masa del precipitado es de 0.5776 g y, tras calcinación a óxido de calcio y óxido de magnesio, su masa es de 0.3407 g. Calcular la masa de óxido de calcio en la muestra.

Solución:

El tratamiento térmico de la muestra de oxalatos da lugar a una mezcla de CaCO_3 y MgO de acuerdo con las reacciones:



La masa de este precipitado es 0.5776 g. Por tanto, se puede escribir:

$$g \text{ CaCO}_3 + g \text{ MgO} = 0.5776$$

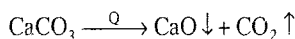
Los gramos de CaCO_3 se pueden poner en función de los de CaO , es decir:

$$g \text{ CaCO}_3 = g \text{ CaO} \times \frac{\text{Pm CaCO}_3}{\text{Pm CaO}} = g \text{ CaO} \times \frac{100.09}{56.08}$$

Por tanto, la ecuación anterior también se puede escribir como sigue:

$$g \text{ CaO} \times \frac{100.09}{56.08} + g \text{ MgO} = 0.5776$$

Continuando la calefacción, el carbonato cálcico se transforma en óxido cálcico:



Ahora, al final del tratamiento térmico, se tiene una mezcla de óxidos de calcio y magnesio cuya masa es 0.3407 g. Por tanto, se puede escribir:

$$g \text{ CaO} + g \text{ MgO} = 0.3407$$

Se tiene, en definitiva, un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas, las masas de CaO y de MgO :

$$g \text{ CaO} \times 1.785 + g \text{ MgO} = 0.5776$$

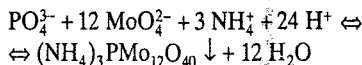
$$g \text{ CaO} + g \text{ MgO} = 0.3407$$

A partir de este sistema se obtiene que la masa de óxido de calcio es 0.3018 g CaO .

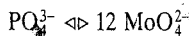
Ejemplo 4.16. Una muestra de 1.5832 g que contiene fósforo se disuelve en medio ácido y, a continuación, se añade un exceso de disolución de molibdato amónico, formándose un precipitado amarillo de fosfomolibdato amónico. El precipitado se disuelve y, tras el tratamiento adecuado, se procede a la precipitación de molibdato de plomo, cuya masa es de 0.1203 g. Calcular el porcentaje de fósforo en la muestra, expresando el resultado como P_2O_5 .

Solución:

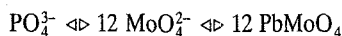
En primer lugar se procede a la precipitación del fosfomolibdato amónico en medio ácido, lo cual ocurre de acuerdo con la reacción:



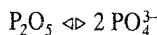
En realidad la estequiometría del precipitado de fosfomolibdato amónico es $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 2\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \downarrow$, cuando la precipitación se lleva a cabo a partir de una disolución acuosa de ácido nítrico, o bien $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \downarrow$ después de calentar a 300 °C. En cualquier caso, lo importante para poder realizar los cálculos gravimétricos es conocer la relación estequiométrica entre el fosfato y el molibdato, que es:



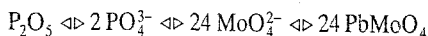
En el método gravimétrico descrito, el precipitado inicial se disuelve y se procede a una nueva precipitación, ahora como molibdato de plomo, es decir $\text{PbMoO}_4 \downarrow$. Por tanto, la equivalencia será:



Considerando la relación existente entre P_2O_5 y PO_4^{3-} :



se tiene que:



Por tanto, con los datos del problema se pueden calcular los gramos de P_2O_5 :

$$\begin{aligned} g \text{P}_2\text{O}_5 &= g \text{PbMoO}_4 \times \frac{\text{PmP}_2\text{O}_5}{24 \times \text{PmPbMoO}_4} \\ g \text{P}_2\text{O}_5 &= 0.1203 \times \frac{141.95}{24 \times 367.13} = \\ &= 0.1203 \times 0.01611 = 0.001938 \text{ g} \end{aligned}$$

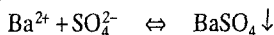
En consecuencia, el porcentaje de P_2O_5 en la muestra será:

$$\% \text{P}_2\text{O}_5 = \frac{0.001938}{1.5832} \times 100 = 0.1224\%$$

Ejemplo 4.17. Una muestra contiene sodio, potasio, bario y amonio en forma de nitratos. Se toman 0.9966 g y se disuelven en 250.0 ml. Una alícuota de 100.0 ml se trata con H_2SO_4 , obteniéndose un precipitado de 0.2201 g. La disolución resultante se evapora a sequedad, quedando un residuo de 0.1987 g. En otra alícuota de 100.0 ml se elimina el amonio y, tras tratamiento adecuado con tetrafenilborato de sodio, se obtiene un precipitado. ¿Cuál será su masa si el porcentaje de sodio en la muestra es del 11.20%? ¿Cuáles serán los porcentajes de bario y potasio en la muestra?

Solución:

En la primera alícuota de 100.0 ml se procede a la precipitación de BaSO_4 :



Como la masa del precipitado obtenido es de 0.2201 g, se pueden calcular los gramos de bario presentes en esta alícuota:

$$\begin{aligned} g \text{Ba} &= g \text{BaSO}_4 \times \frac{\text{PatBa}}{\text{PmBaSO}_4} = \\ 0.2201 \times \frac{137.34}{233.40} &= 0.1295 \text{ g} \end{aligned}$$

Por tanto, en la disolución total de 250.0 ml habrá:

$$(g \text{Ba})_{\text{totales}} = 0.1295 \times 2.5 = 0.3238 \text{ g}$$

y el porcentaje de bario en la muestra será por tanto:

$$\% \text{ Ba} = \frac{0.3238}{0.9966} \times 100 = 32.49\%$$

Al evaporar a sequedad la disolución resultante, tras la separación del precipitado de BaSO_4 , queda un residuo de 0.1987 g constituido por las sales Na_2SO_4 y K_2SO_4 . Como el porcentaje de sodio en la muestra es conocido, 11.20%, se puede calcular la masa de Na_2SO_4 presente en el residuo:

$$(\text{g Na})_{\text{totales}} = 0.9966 \times 0.1120 = 0.1116 \text{ g}$$

Éstos son los gramos de sodio totales, es decir estarán disueltos en los 250.0 ml. En la alícuota de 100.0 ml habrá:

$$\text{g Na} = \frac{0.1116}{2.5} = 0.04464 \text{ g}$$

Los gramos de Na_2SO_4 en esa alícuota serán:

$$\begin{aligned} \text{g Na}_2\text{SO}_4 &= \text{g Na} \times \frac{\text{PmNa}_2\text{SO}_4}{2 \times \text{Pat Na}} = \\ &= 0.04464 \times \frac{142.04}{2 \times 22.99} = 0.1379 \text{ g} \end{aligned}$$

Por tanto, los gramos de K_2SO_4 en el residuo serán:

$$\text{g K}_2\text{SO}_4 = 0.1987 - 0.1379 = 0.0608 \text{ g}$$

y los de potasio:

$$\begin{aligned} \text{g K} &= \text{g K}_2\text{SO}_4 \times \frac{2 \times \text{PatK}}{\text{PmK}_2\text{SO}_4} = \\ &= 0.0608 \times \frac{2 \times 39.10}{174.26} = 0.0273 \text{ g} \end{aligned}$$

El residuo se ha obtenido a partir de una alícuota de 100.0 ml, luego en la muestra disuelta en un volumen total de 250.0 ml se tendrán:

$$\text{g K} = 0.0273 \times 2.5 = 0.0683 \text{ g}$$

y el porcentaje de potasio en la muestra será:

$$\% \text{ K} = \frac{0.0683}{0.9966} \times 100 = 6.85\%$$

En la otra alícuota de 100.0 ml, en la que se elimina el amonio y se añade tetrafenilborato, lo que se obtiene tras el adecuado tratamiento es un precipitado de tetrafenilborato de potasio: $\text{KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4 \downarrow$.

Como ya se sabe que en una alícuota de 100.0 ml se tienen 0.0273 g de potasio, los gramos del precipitado de tetrafenilborato de potasio en esa alícuota serán:

$$\begin{aligned} \text{g KB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4 &= \text{g K} \times \frac{\text{PmKB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4}{\text{PatK}} = \\ &= 0.0273 \times \frac{358.34}{39.10} = 0.250 \text{ g} \end{aligned}$$

Ejemplo 4.18. Una aleación contiene aluminio, silicio y magnesio. Una muestra de 0.6750 g se disuelve en ácido y se separa el silicio en forma de SiO_2 , cuya masa una vez calcinada es de 0.0285 g. A la disolución ácida resultante se le añade amoníaco y se precipita el aluminio como Al_2O_3 , que tras el adecuado tratamiento da una masa de 0.5383 g. En esta disolución amoniacal, finalmente, se precipita el magnesio con fosfato, precipitado que después de calcinado se pesa como pirofosfato, obteniéndose 1.6946 g. Calcular la composición de la aleación.

Solución:

El contenido en silicio será:

$$\begin{aligned} \text{g Si} &= \text{g SiO}_2 \times \frac{\text{Pat Si}}{\text{Pm SiO}_2} = \\ &= 0.0285 \times \frac{28.09}{60.09} = 0.0133 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\% \text{ Si} = \frac{0.0133}{0.6750} \times 100 = 1.97\%$$

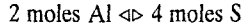
El contenido de aluminio será:

$$\begin{aligned} \text{g Al} &= \text{g Al}_2\text{O}_3 \times \frac{2 \times \text{Pat Al}}{\text{Pm Al}_2\text{O}_3} = \\ &= 0.5383 \times \frac{2 \times 26.98}{101.96} = 0.2849 \text{ g} \\ \% \text{ Al} &= \frac{0.2849}{0.6750} \times 100 = 42.21\% \end{aligned}$$

El contenido de magnesio será:

$$\begin{aligned} \text{g Mg} &= \text{g Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times \frac{2 \times \text{Pat Mg}}{\text{Pm Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} = \\ &= 1.6946 \times \frac{2 \times 24.31}{222.56} = 0.3702 \text{ g} \\ \% \text{ Mg} &= \frac{0.3702}{0.6750} \times 100 = 54.84\% \end{aligned}$$

Para calcular el contenido de azufre hay que tener en cuenta la estequiometría de la sal, de la que se deduce que por cada dos moles de aluminio hay cuatro de azufre:



Por tanto,

$$\text{moles Al} = \frac{\text{g Al}}{\text{Pat Al}} = \frac{0.05811}{26.98} = 0.002154$$

$$\text{moles S} = 2 \times \text{moles Al} = 2 \times 0.002154 = 0.004308$$

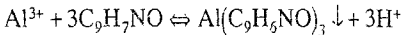
$$\text{g S} = \text{moles S} \times \text{Pat S} = 0.004308 \times 32.06 = 0.1381 \text{ g}$$

$$\% \text{ S} = \frac{0.1381}{1.2277} \times 100 = 11.25\%$$

Ejemplo 4.19. Una muestra de 1.2277 g de alumbre, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24 \text{ H}_2\text{O}$, que contiene sólo impurezas inertes, se disuelve y el aluminio se precipita con 8-hidroxiquinoleína. Una vez filtrado, el precipitado se calcina a Al_2O_3 , obteniéndose una masa de 0.1098 g. Calcular los porcentajes de aluminio y azufre en la muestra.

Solución:

El aluminio precipita con la 8-hidroxiquinoleína, $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$, de acuerdo con la reacción



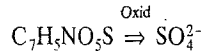
Una vez calcinado a Al_2O_3 y determinado su peso, 0.1098 g, se puede calcular el contenido de aluminio en la muestra.

$$\begin{aligned} \text{g Al} &= \text{g Al}_2\text{O}_3 \times \frac{2 \times \text{Pat Al}}{\text{Pm Al}_2\text{O}_3} = \\ &= 0.1098 \times \frac{2 \times 26.98}{101.96} = 0.05811 \text{ g} \\ \% \text{ Al} &= \frac{0.05811}{1.2277} \times 100 = 4.73\% \end{aligned}$$

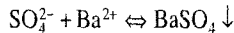
Ejemplo 4.20. Una muestra de sidra de 100.00 g se somete a un proceso de oxidación mediante el cual su contenido en sacarina es transformado en sulfato, que posteriormente es precipitado con bario. Si la masa de este precipitado es de 0.0223 g, calcular el porcentaje de sacarina en la muestra de sidra.

Solución:

La sacarina es oxidada a sulfato:



y el sulfato es precipitado con bario:



Por tanto, se tiene que

$$\begin{aligned} \text{moles sacarina} &= \text{moles S} = \\ &= \text{moles SO}_4^{2-} = \text{moles BaSO}_4 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{moles sacarina} &= \frac{\text{g BaSO}_4}{\text{PmBaSO}_4} = \\ &= \frac{0.0223}{233.40} = 9.55 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{g sacarina} &= 9.55 \times 10^{-5} \times \text{Pm sacarina} = \\ &= 9.55 \times 10^{-5} \times 183.19 = 0.0175 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\% \text{ sacarina} = \frac{0.0175}{100.00} \times 100 = 0.0175\%$$

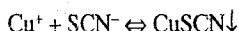
Curvas de valoración basadas en reacciones de precipitación

Ejemplo 4.21. Se quiere valorar una disolución de 50.0 ml de tiocianato potásico 8.00×10^{-2} M con Cu^+ 4.00×10^{-2} M. A partir de los puntos más significativos, trazar la curva de valoración correspondiente.

Solución:

La curva de valoración que se pide consiste en una representación de pSCN, es decir $-\log[\text{SCN}^-]$, frente al volumen del valorante añadido, es decir la disolución de Cu^+ .

La reacción de valoración que tiene lugar en este caso es:



En el punto inicial, es decir antes de añadir el valorante Cu^+ , se tiene:

$$\text{pSCN}^- = -\log[\text{SCN}^-] = -\log(8.00 \times 10^{-2}) = 1.10$$

En el transcurso de la valoración, antes de llegar al punto de equivalencia, la concentración de SCN^- se calcula a partir de:

$$[\text{SCN}^-]_{\text{total}} = [\text{SCN}^-]_{\text{no valorado}} + [\text{SCN}^-]_{\text{CuSCN}}$$

siendo $[\text{SCN}^-]_{\text{CuSCN}}$ la concentración de ion tiocianato procedente de la disolución parcial del precipitado de $\text{CuSCN} \downarrow$.

La concentración de tiocianato debida a la solubilidad del $\text{CuSCN} \downarrow$ puede despreciarse frente a la concentración de SCN^- no valorado hasta que se esté muy cerca del punto de equivalencia.

La concentración de tiocianato no valorado, $[\text{SCN}^-]_{\text{no valorado}}$, se calcula a partir de los mmoles iniciales de SCN^- , restándoles los mmoles de Cu^+ añadidos y dividiendo el resultado por el volumen total, en ml, de la disolución.

Por ejemplo, tras añadir 10.0 ml de Cu^+ se tiene:

$$\begin{aligned} [\text{SCN}^-]_{\text{no valorado}} &= \\ &= \frac{\text{mmoles iniciales de } \text{SCN}^- - \text{mmoles de } \text{Cu}^+}{V, \text{ ml}} = \\ &= \frac{50.0 \times (8.00 \times 10^{-2}) - 10.0 \times (4.00 \times 10^{-2})}{60.0} = \\ &= 6.00 \times 10^{-2} \text{ M} \end{aligned}$$

$$\text{pSCN} = 1.22$$

Para los siguientes volúmenes se hace un cálculo similar. Así, después de añadir 20.0 ml de Cu^+ se tiene:

$$\begin{aligned} [\text{SCN}^-]_{\text{no valorado}} &= \\ &= \frac{50.0 \times (8.00 \times 10^{-2}) - 20.0 \times (4.00 \times 10^{-2})}{70.0} = \\ &= 4.57 \times 10^{-2} \text{ M} \end{aligned}$$

$$\text{pSCN} = 1.34$$

Para 30.0 ml:

$$\begin{aligned} [\text{SCN}^-]_{\text{no valorado}} &= \\ &= \frac{50.0 \times (8.00 \times 10^{-2}) - 30.0 \times (4.00 \times 10^{-2})}{80.0} = \\ &= 3.50 \times 10^{-2} \text{ M} \end{aligned}$$

$$\text{pSCN} = 1.46$$

Para 40.0 ml:

$$\begin{aligned} [\text{SCN}^-]_{\text{no valorado}} &= \\ &= \frac{50.0 \times (8.00 \times 10^{-2}) - 40.0 \times (4.00 \times 10^{-2})}{90.0} = \\ &= 2.67 \times 10^{-2} \text{ M} \end{aligned}$$

$$\text{pSCN} = 1.57$$

Para 50.0 ml, en la mitad de la valoración o punto de semiequivalencia:

$$[\text{SCN}^-]_{\text{no valorado}} = \frac{50.0 \times (8.00 \times 10^{-2}) - 50.0 \times (4.00 \times 10^{-2})}{100.0} = 2.00 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{pSCN} = 1.70$$

Para 60.0 ml \Rightarrow pSCN = 1.84

Para 70.0 ml \Rightarrow pSCN = 2.00

Para 80.0 ml \Rightarrow pSCN = 2.21

Para 90.0 ml \Rightarrow pSCN = 2.54

Para 95.0 ml \Rightarrow pSCN = 2.86

Para 99.0 ml, muy cerca por tanto del punto de equivalencia, se puede considerar la aportación del tiocianato procedente del precipitado de CuSCN, resolviendo la ecuación de segundo grado:

$$[\text{SCN}^-]_{\text{total}} = [\text{SCN}^-]_{\text{no valorado}} + [\text{SCN}^-]_{\text{CuSCN}}$$

$$[\text{SCN}^-]_{\text{total}} = [\text{SCN}^-]_{\text{no valorado}} + \frac{K_s}{[\text{SCN}^-]_{\text{total}}}$$

$$[\text{SCN}^-]_{\text{total}} = \frac{0.0400}{149.0} + \frac{10^{-13.4}}{[\text{SCN}^-]_{\text{total}}} = 2.68 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{pSCN} = 3.57$$

Incluso en estas condiciones, la aportación del precipitado a la concentración total de tiocianato es prácticamente despreciable. Esta aportación sólo es significativa para puntos muy próximos al de equivalencia, especialmente en precipitados muy insolubles, volúmenes que son de poco interés práctico.

En el punto de equivalencia o estequiométrico, es decir para 100.0 ml de Cu^+ añadidos, la concentración de tiocianato se obtiene a partir del producto de solubilidad del CuSCN↓:

$$[\text{SCN}^-] = [\text{Cu}^+] = \sqrt{K_s} = \sqrt{10^{-13.4}} = 2.00 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$\text{pSCN} = 6.70$$

Sobrepasado el punto de equivalencia, la concentración de SCN^- , que como es sabido disminuye por efecto de ion común provocado por el exceso del valorante Cu^+ añadido, se calcula a partir de la ecuación:

$$[\text{SCN}^-] = \frac{K_s}{[\text{Cu}^+]_{\text{exceso}}} = \frac{10^{-13.4}}{[\text{Cu}^+]_{\text{exceso}}}$$

Así, para 105.0 ml, es decir cuando se han añadido 5.0 ml de exceso de Cu^+ , se tiene:

$$[\text{SCN}^-] = \frac{10^{-13.4}}{5.0 \times (4.00 \times 10^{-2})} = 3.09 \times 10^{-11}$$

$$155.0$$

$$\text{pSCN} = 10.5$$

Para volúmenes superiores de valorante añadido se opera de modo análogo. Así, para 110.0 ml, es decir 10.0 ml en exceso de Cu^+ , se tiene:

$$[\text{SCN}^-] = \frac{10^{-13.4}}{10.0 \times (4.00 \times 10^{-2})} = 1.59 \times 10^{-11}$$

$$160.0$$

$$\text{pSCN} = 10.8$$

Para 120 ml \Rightarrow pSCN = 11.1

Para 130 ml \Rightarrow pSCN = 11.2

Para 140 ml \Rightarrow pSCN = 11.3

Para 150 ml \Rightarrow pSCN = 11.4

La curva obtenida se representa a continuación (figura 4.2). Como puede observarse, en las proximidades del punto de equivalencia el valor de pSCN, y por tanto la concentración de SCN^- , varía muy rápidamente. Este hecho es característico de las curvas de valoración y se puede utilizar para detectar el punto final de las mismas.

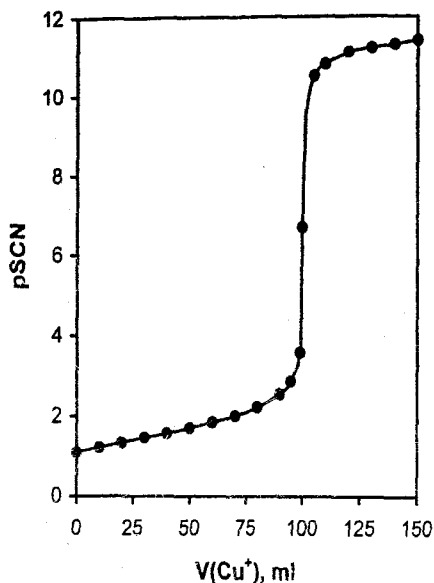


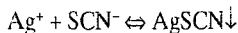
FIGURA 4.2. Curva de valoración de 50.0 ml de SCN^- 8.00×10^{-2} M con Cu^+ 4.00×10^{-2} M.

Volumetrías de precipitación

Ejemplo 4.22. Un fragmento de una moneda de plata pesa 0.1238 g, se disuelve en HNO_3 y se valora con KSCN 0.0214 M, consumiéndose 47.0 ml. Calcular el contenido de plata en la moneda.

Solución:

Se trata de una aplicación directa del método de Volhard para la determinación de plata. Por tanto, la reacción de valoración es:



y al llegar al punto final se tiene que cumplir que:

$$\text{mmoles Ag}^+ = \text{mmoles de SCN}^-$$

En consecuencia,

$$\begin{aligned} \text{mmol Ag}^+ &= 47.0 \times 0.0214 = 1.01 \\ \text{mg Ag}^+ &= 1.01 \times 107.87 = 109 \end{aligned}$$

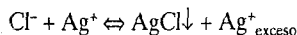
El porcentaje de plata en la moneda será, por tanto:

$$\% \text{ Ag}^+ = \frac{109}{123.8} \times 100 = 88.0\%$$

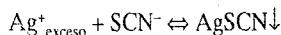
Ejemplo 4.23. Una muestra de 2.0000 g de feldespato produce una mezcla de NaCl y KCl que pesa 0.2558 g. Si se agregan 35.00 ml de AgNO_3 0.1000 M a la mezcla disuelta de cloruros y el exceso de Ag^+ requiere 1.00 ml de KSCN 0.0200 M para su valoración, ¿cuál es el porcentaje de potasio en el feldespato?

Solución:

Se trata en este caso de una determinación indirecta de cloruro por el método de Volhard, a partir de la cual se puede conocer la composición de la muestra problema. Por tanto, se añade una cantidad conocida de disolución patrón de AgNO_3 :



y el exceso de Ag^+ que no ha reaccionado con el cloruro se valora con una disolución patrón de SCN^- :



Por tanto, se cumple que:

$$\begin{aligned} \text{mmol Ag}^+_{\text{añadidos}} &= \text{mmol Cl}^- + \text{mmol Ag}^+_{\text{exceso}} \\ \text{mmol Ag}^+_{\text{exceso}} &= \text{mmol SCN}^- \end{aligned}$$

En este caso, la cantidad de Cl^- total que hay en la muestra será:

$$\begin{aligned} 35.00 \times 0.1000 &= \\ = \text{mmol Cl}^- + 1.00 \times 0.0200 &\Rightarrow \text{mmol Cl}^- = 3.48 \end{aligned}$$

Por otra parte, se tiene que cumplir que:

$$\text{mmol Cl}^-_{\text{totales}} = \text{mmol NaCl} + \text{mmol KCl}$$

es decir:

$$\text{mmoles Cl}^- = 3.48 = \frac{\text{mg NaCl}}{58.44} + \frac{\text{mg KCl}}{74.56}$$

Además, si se considera la masa de la mezcla de sales de cloruro se tiene:

$$255.8 \text{ mg} = \text{mg NaCl} + \text{mg KCl}$$

lo que conduce, por tanto, a un sistema simple de dos ecuaciones con dos incógnitas, a partir del cual se obtienen las masas de ambas sales:

$$\text{mg NaCl} = 13.3 ; \text{mg KCl} = 242.5$$

La masa de potasio se puede calcular multiplicando la masa de KCl por la relación entre el peso atómico del K y el peso molecular del KCl:

$$\text{mg K} = \text{mg KCl} \times \frac{\text{Pat K}}{\text{Pm KCl}}$$

$$\text{mg K} = 242.5 \times \frac{39.10}{74.56} = 127.2 \text{ mg}$$

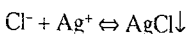
Finalmente, teniendo en cuenta la masa de la muestra de feldespato, el porcentaje de potasio en la misma será:

$$\% \text{ K} = \frac{127.2}{2000} \times 100 = 6.36\%$$

Ejemplo 4.24. Una mezcla de NaCl y MgCl₂ que pesa 1.6330 g se disuelve en agua y se lleva a un volumen de 250 ml. Una alícuota de 25.0 ml se valora con Ag⁺ 0.1250 M, consumiéndose 24.5 ml. Calcular el porcentaje de MgCl₂ en la muestra.

Solución:

Se trata de una valoración directa de cloruro con disolución patrón de Ag⁺:



Por tanto, en el punto de equivalencia se tiene:

$$\begin{aligned} \text{mmol Cl}^- &= \text{mmol Ag}^+ \\ \text{mmol Cl}^- &= 24.5 \times 0.1250 = 3.06 \end{aligned}$$

En el volumen total de 250 ml, se tiene:

$$\text{mmol Cl}^- = 3.06 \times \frac{250}{25.0} = 30.6$$

Estos mmoles de cloruro proceden de la disolución de las dos sales, NaCl y MgCl₂. Por tanto, teniendo en cuenta la estequiometría de las sales se debe cumplir que:

$$\text{mmol Cl}^- = \text{mmol NaCl} + 2 \text{ mmol MgCl}_2$$

es decir:

$$\text{mmoles Cl}^- = 30.6 = \frac{\text{mg NaCl}}{58.44} + \frac{2 \times \text{mg MgCl}_2}{95.22}$$

Considerando, por otra parte, la masa total de la muestra de dichas sales de cloruro, se tiene:

$$1633.0 = \text{mg NaCl} + \text{mg MgCl}_2$$

Se tiene un sistema simple de dos ecuaciones con dos incógnitas, cuya resolución proporciona las masas de ambas sales:

$$\text{mg NaCl} = 950 ; \text{mg MgCl}_2 = 683$$

En consecuencia, teniendo en cuenta la masa de la muestra, el porcentaje de cloruro de magnesio en la misma será:

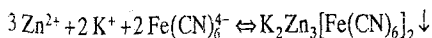
$$\% \text{ MgCl}_2 = \frac{683}{1633} \times 100 = 41.8\%$$

Ejemplo 4.25. Una muestra de blenda de 1.0728 g de masa se trata con HNO₃, se elimina el H₂S y la disolución resultante se enrasa a 250 ml. Una alícuota de 25.0 ml de ésta se valora con una diso-

lución de ferrocianuro potásico, gastándose 16.5 ml de la misma. La concentración de la disolución valorante fue previamente determinada pesando 0.0490 g de Zn metálico, disolviéndolos en H_2SO_4 diluido y valorando seguidamente la disolución de ferrocianuro, que gastó 12.1 ml. Calcular el porcentaje de sulfuro de cinc en la blanda.

Solución:

Se trata de la valoración de cinc con ferrocianuro potásico, la cual tiene lugar de acuerdo con la siguiente reacción:



Por tanto en el punto de equivalencia se cumple que:

$$2 \times \text{mmol Zn}^{2+} = 3 \times \text{mmol Fe}(\text{CN})_6^{4-}$$

En primer lugar hay que calcular la concentración de la disolución valorante de ferrocianuro, la cual se determina mediante la misma reacción. Por tanto, a partir de los datos del problema se tiene:

$$2 \times \frac{49.0}{65.37} = 3 \times \text{mmol Fe}(\text{CN})_6^{4-} \Rightarrow \\ \Rightarrow \text{mmol Fe}(\text{CN})_6^{4-} = 0.500$$

$$\text{mmol Fe}(\text{CN})_6^{4-} = M_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}} \times V$$

$$0.500 = M_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}} \times 12.1 \Rightarrow \\ \Rightarrow M_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}} = 0.0413 \text{ mol l}^{-1}$$

A continuación, una vez conocida la concentración del valorante, se determina la cantidad de cinc en la muestra problema. Por tanto,

$$2 \times \text{mmoles Zn}^{2+} = 3 \times \text{mmoles Fe}(\text{CN})_6^{4-}$$

$$2 \times \text{mmoles Zn}^{2+} = 3 \times 16.5 \times 0.0413 \Rightarrow \\ \Rightarrow \text{mmoles Zn}^{2+} = 1.02$$

Conocidos los mmoles de Zn^{2+} , se puede calcular la masa de ZnS que hay en la alícuota de 25.0 ml, es decir:

$$\text{mmoles Zn}^{2+} = \text{mmoles ZnS} \Rightarrow \\ \Rightarrow 1.02 \times 97.43 = 99.4 \text{ mg ZnS}$$

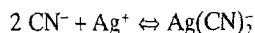
Por tanto, en el volumen total de 250 ml habrá 994 mg de ZnS y el porcentaje de sulfuro de cinc en la blanda será:

$$\% \text{ ZnS} = \frac{994}{1072.8} \times 100 = 92.7\%$$

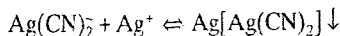
Ejemplo 4.26. Se analiza una muestra comercial de cianuro potásico que se sabe está contaminada con cianuro sódico, y que contiene pequeñas cantidades de cloruro y de sustancias inertes. Para ello se pesa 1.0000 g de muestra, se disuelve y se valora con 45.95 ml de AgNO_3 0.1650 M hasta turbidez permanente. A continuación se prosigue la adición de AgNO_3 , gastándose 47.70 ml hasta la obtención de un color rojizo empleando K_2CrO_4 como indicador. Calcular: a) el contenido total de cianuro en la muestra, expresado como porcentaje de KCN; b) el contenido de cloruro en la muestra, expresado como porcentaje de KCl.

Solución:

La primera parte consiste en una valoración de cianuro con nitrato de plata de acuerdo con el método de Liebig. Por tanto la reacción de valoración es:



Tras añadir la cantidad estequiométrica, el primer exceso de Ag^+ da lugar a una turbidez permanente por formación de dicianoargentato (I) de plata



Por tanto, en el punto de equivalencia se cumple que

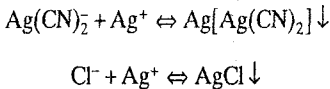
$$2 \times \text{mmoles Ag}^+ = \text{mmoles CN}^-$$

Con los datos del enunciado se obtiene

$$\begin{aligned} 2 \times 0.1650 \times 45.95 &= \text{mmoles CN}^- \\ 15.16 &= \text{mmoles CN}^- = \text{mmoles KCN} \\ 15.16 \times 65.12 &= 987.2 \text{ mg KCN} \\ \% \text{ KCN} &= \frac{987.2}{1000.0} \times 100 = 98.72\% \end{aligned}$$

Con objeto de determinar el cloruro se añade una cantidad adicional de disolución de nitrato de plata, de forma que primero se completa la precipitación de cianuro de plata y a continuación la de cloruro de plata, originando el primer exceso de ion plata un precipitado rojo anaranjado de Ag_2CrO_4 , que indica el final de la valoración (método de Mohr).

Por tanto, las reacciones que ocurren en esta segunda valoración son las siguientes:



y, en consecuencia, se cumple que:

$$\text{mmol Ag}^+ = \text{mmol Ag}(\text{CN})_2^- + \text{mmol Cl}^-$$

Teniendo en cuenta que el número de mmoles de $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ formados en la primera valoración es igual al número de mmoles de Ag^+ añadidos hasta el punto de equivalencia de dicha valoración, se cumple:

$$\begin{aligned} (\text{mmol Ag}^+)_{1.\text{val}} &= 0.1650 \times 45.95 = \\ &= 7.582 = \text{mmol Ag}(\text{CN})_2^- \end{aligned}$$

Por tanto, con los datos de la segunda valoración se tiene que:

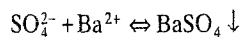
$$\begin{aligned} (\text{mmol Ag}^+)_{2.\text{val}} &= \text{mmol Ag}(\text{CN})_2^- + \text{mmol Cl}^- \\ 0.1650 \times 47.70 &= 7.582 + \text{mmol Cl}^- \Rightarrow \\ &\Rightarrow \text{mmol Cl}^- = 0.2890 \\ \text{mg KCl} &= 0.2890 \times 74.56 = 21.55 \text{ mg} \\ \% \text{ KCl} &= \frac{21.55}{1000.0} \times 100 = 2.16\% \end{aligned}$$

Nótese que la suma de los porcentajes de KCN y KCl es superior al 100% dado que los resultados se están expresando en forma de sales potásicas, cuando en realidad también hay una pequeña cantidad de sodio en la muestra.

✳ **Ejemplo 4.27.** El contenido de azufre en un compuesto orgánico se determina por el procedimiento siguiente: se toman 5.00 mg de dicho compuesto y se someten a un proceso de oxidación que asegura la conversión total del S a SO_3 , el cual se recoge en una disolución de H_2O_2 formándose H_2SO_4 ; a continuación se procede a valorar esta disolución con $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, empleando rojo de alizarina S como indicador de adsorción, gastándose 1.53 ml de dicho valorante. Si 10.00 ml de H_2SO_4 0.0104 M requieren 8.60 ml de la disolución de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ para su valoración, calcular el % de S en la muestra.

Solución:

La determinación de azufre en la muestra problema, un compuesto orgánico, se lleva a cabo transformándolo previamente en sulfato y procediendo seguidamente a su valoración con una sal de bario. La reacción de valoración que tiene lugar es la siguiente:



detectándose el punto final, en este caso, con un indicador de adsorción, que actúa por un principio semejante al del método de Fajans.

Como el número de mmoles de azufre en la muestra es igual a los de sulfato formados y éstos,

a su vez, son iguales a los de bario añadidos en el punto de equivalencia de la valoración, se cumple que

$$\text{mmol S} = \text{mmol SO}_4^{2-} = \text{mmol Ba}^{2+}$$

Para conocer la concentración de la disolución de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ utilizamos el dato expresado al final del enunciado según el cual 10.00 ml de H_2SO_4 0.0104 M equivalen a 8.60 ml de la disolución de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, por tanto:

$$\begin{aligned} \text{mmol SO}_4^{2-} &= 10.00 \times 0.0104 = \text{mmol Ba}^{2+} \\ 0.104 &= \text{mmol Ba}^{2+} = 8.60 \times M_{\text{Ba}^{2+}} \\ M_{\text{Ba}^{2+}} &= 0.0121 \text{ mol l}^{-1} \end{aligned}$$

A continuación, una vez conocida esta concentración, se determina el contenido de azufre en la muestra problema

$$\begin{aligned} \text{mmol S} &= \text{mmol SO}_4^{2-} = \\ &= \text{mmol Ba}^{2+} = 1.53 \times 0.0121 \\ \text{mmol S} &= 0.0185 \\ \text{mg S} &= 0.0185 \times 32.064 = 0.593 \\ \% \text{ S} &= \frac{0.593}{5.00} \times 100 = 11.9 \end{aligned}$$

Ejemplo 4.28. Una muestra de 2.2886 g de un plaguicida que contiene DDT, di-(p-clorofenil)-tricloroetano, se mineraliza y la disolución resultante se enrasa a 100.0 ml. A una alícuota de 25.0 ml se le añaden 10.0 ml de una disolución de AgNO_3 . En la valoración del exceso de Ag^+ se consumen 3.75 ml de SCN^- . Para determinar la concentración de la disolución de AgNO_3 se pesan 0.1226 g de NaCl , se disuelven en agua y se valoran por el método de Mohr con la disolución de AgNO_3 , requiriendo 21.4 ml de la misma. Si 17.7 ml de SCN^- consumen 19.7 ml de esa misma disolución de Ag^+ , calcular el porcentaje de DDT en el plaguicida.

Solución:

Se calculará, en primer lugar, la concentración de la disolución de AgNO_3 , sabiendo que:

$$\text{mmol Ag}^+ = \text{mmol Cl}^- = \text{mmol NaCl}$$

de modo que considerando los datos indicados en el enunciado se tiene

$$21.4 \times M_{\text{Ag}^+} = \frac{122.6}{58.44} \Rightarrow M_{\text{Ag}^+} = 0.0980 \text{ mol l}^{-1}$$

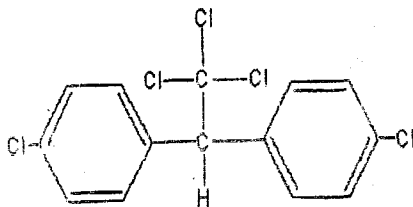
Una vez conocida esta concentración se pasará a calcular la de la disolución de SCN^- , sabiendo para ello que:

$$\text{mmol Ag}^+ = \text{mmol SCN}^-$$

y, por tanto, con los valores mostrados en el enunciado se tiene:

$$19.7 \times 0.0980 = 17.7 \times M_{\text{SCN}^-} \Rightarrow M_{\text{SCN}^-} = 0.109$$

La mineralización de la muestra del plaguicida produce iones Cl^- procedentes del DDT, cuya fórmula es:



Los iones Ag^+ añadidos reaccionan con los iones Cl^- de la muestra y el exceso se valora con SCN^- , de modo que:

$$\begin{aligned} \text{mmol Ag}^+ &= \text{mmol Cl}^- + \text{mmol SCN}^- \\ 10.0 \times 0.0980 &= \text{mmol Cl}^- + 3.75 \times 0.109 \\ &0.571 \text{ mmol Cl}^- \end{aligned}$$

Como cada molécula de DDT contiene 5 átomos de cloro, el número de mmoles de DDT será:

$$\text{mmol DDT} = \frac{\text{mmoles Cl}}{5} = \frac{0.571}{5} = 0.114$$

Este resultado corresponde a la alícuota de 25.0 ml, siendo el volumen total de la disolución de la muestra problema de 100.0 ml, por tanto:

$$\begin{aligned} (\text{mmol DDT})_{\text{total}} &= 0.114 \times 4 = 0.456 \\ \text{mg DDT} &= 0.456 \times 354.5 = 162 \end{aligned}$$

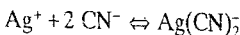
Finalmente, el porcentaje de DDT en el plaucida será:

$$\% \text{ DDT} = \frac{162}{2288.6} \times 100 = 7.08\%$$

Ejemplo 4.29. Una muestra que contiene NaBr, KCN y KSCN se pone en disolución y requiere 14.6 ml de AgNO_3 0.100 M hasta aparición de una tenue turbidez. A otra muestra idéntica se le añaden 52.5 ml de AgNO_3 0.100 M, necesiándose a continuación 8.25 ml de KSCN 0.0920 M para valorar el exceso de Ag^+ por el método de Volhard. El precipitado total obtenido en la etapa anterior se trata adecuadamente hasta descomposición de todos los precipitados, excepto el de AgBr. La disolución resultante se valora seguidamente con KSCN 0.0920 M, del cual se requieren 39.1 ml. Calcular las masas de NaBr, KCN y KSCN presentes en la muestra.

Solución:

En la primera muestra se lleva a cabo una determinación de cianuro de acuerdo con el método de Liebig, por tanto la reacción de valoración es:



y en el punto de equivalencia se cumple que:

$$2 \times \text{mmol Ag}^+ = \text{mmol CN}^-$$

En consecuencia se tiene que

$$2 \times 14.6 \times 0.100 = 2.92 \text{ mmol CN}^-$$

A la segunda muestra, idéntica a la primera, se añade suficiente cantidad de AgNO_3 para que precipiten cuantitativamente las sales de plata $\text{AgCN} \downarrow$, $\text{AgSCN} \downarrow$ y $\text{AgBr} \downarrow$, quedando un exceso de Ag^+ que se valora con SCN^- de acuerdo con el método de Volhard. Por tanto, en esta segunda muestra se cumple que:

$$\begin{aligned} (\text{mmol Ag}^+)_{\text{totales}} &= \text{mmol CN}^- + \text{mmol SCN}^- + \\ &+ \text{mmol Br}^- + (\text{mmol Ag}^+)_{\text{exceso}} \end{aligned}$$

La valoración del exceso de Ag^+ requiere 8.25 ml de disolución patrón de SCN^- 0.0920 M, como se especifica en el enunciado. Por tanto:

$$(\text{mmol Ag}^+)_{\text{exceso}} = 8.25 \times 0.0920 = 0.759$$

Por otra parte, la cantidad de CN^- presente en la muestra ya se conoce, tras haber sido determinada en la primera valoración. Es decir, se tienen 2.92 mmoles de CN^- . En consecuencia, la ecuación anterior puede escribirse como sigue:

$$\begin{aligned} 52.5 \times 0.100 &= \\ &= 2.92 + \text{mmol SCN}^- + \text{mmol Br}^- + 0.759 \end{aligned}$$

El precipitado de sales de plata obtenido en la etapa anterior se disuelve, excepto $\text{AgBr} \downarrow$, por lo que nuevamente se tiene en disolución iones Ag^+ , que son valorados con la disolución patrón de SCN^- 0.0920 M, gastándose 39.1 ml. Por tanto:

$$\text{mmoles Ag}^+ = 39.1 \times 0.0920 = 3.60$$

Dado que estos mmoles de Ag^+ valorados provienen de la disolución de las sales $\text{AgCN}\downarrow$ y $\text{AgSCN}\downarrow$, puede escribirse:

$$\text{mmol Ag}^+ = 3.60 = \text{mmol CN}^- + \text{mmol SCN}^-$$

Teniendo en cuenta que los mmoles de CN^- , como se sabe, son 2.92, se puede calcular los mmoles de SCN^- presentes en la muestra:

$$\begin{aligned}\text{mmol Ag}^+ &= 3.60 = 2.92 + \text{mmol SCN}^- \\ \text{mmol SCN}^- &= 0.680\end{aligned}$$

Una vez conocidos los mmoles de SCN^- se determinan los mmoles de Br^- mediante la ecuación expresada más arriba:

$$\begin{aligned}(\text{mmol Ag}^+)_{\text{totales}} &= \text{mmol CN}^- + \text{mmol SCN}^- + \\ &+ \text{mmol Br}^- + (\text{mmol Ag}^+)_{\text{exceso}}\end{aligned}$$

Por tanto, con los datos ya conocidos se tiene:

$$\begin{aligned}52.5 \times 0.100 &= \text{mmol CN}^- + \\ &+ \text{mmol SCN}^- + \text{mmol Br}^- + 0.759 \\ 5.25 &= 2.92 + 0.680 + \text{mmol Br}^- + 0.759 \\ \text{mmol Br}^- &= 0.891\end{aligned}$$

Ahora sólo queda calcular las masas de cada una de las sales:

$$\begin{aligned}\text{mg KCN} &= \text{mmol KCN} \times 65.12 = \\ &= 2.92 \times 65.12 = 190 \text{ mg}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{mg NaBr} &= \text{mmol NaBr} \times 102.90 = \\ &= 0.891 \times 102.90 = 91.7 \text{ mg}\end{aligned}$$

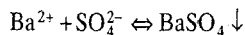
$$\begin{aligned}\text{mg KSCN} &= \text{mmol KSCN} \times 97.18 = \\ &= 0.680 \times 97.18 = 66.1 \text{ mg}\end{aligned}$$

*** Ejemplo 4.30.** Para determinar el contenido de sulfato en una muestra de sal de Mohr, contaminada con impurezas inertes, se requiere un

volumen de disolución de BaCl_2 0.2000 M cuyo valor, en ml, es igual al porcentaje de hierro en la muestra. ¿Cuál es el peso de la muestra?

Solución:

El sulfato se determina en este caso mediante una volumetría de precipitación basada en la siguiente reacción:



Por tanto en el punto de equivalencia se cumple:

$$\text{mmol Ba}^{2+} = \text{mmol SO}_4^{2-}$$

La muestra objeto de análisis es sal de Mohr impurificada. La sal de Mohr es el sulfato ferroso amónico hexahidratado, $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{NH}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Por tanto, la estequiometría indica que cada mol de esta sal contiene dos moles de sulfato y un mol de hierro.

En consecuencia, se puede escribir:

$$\begin{aligned}\text{mmol SO}_4^{2-} &= \\ &= 2 \times \text{mmol sal de Mohr} = 2 \times \text{mmol Fe}\end{aligned}$$

Los mmoles de Ba^{2+} gastados en la valoración del sulfato serán:

$$\text{mmol Ba}^{2+} = V(\text{ml}) \times 0.2000 = \text{mmol SO}_4^{2-}$$

y, por tanto, considerando estas dos ecuaciones se tiene:

$$V(\text{ml}) \times 0.2000 = 2 \times \text{mmol Fe} = 2 \times \frac{\text{mg Fe}}{55.85}$$

Como el volumen, en ml, de la disolución de Ba^{2+} es igual al porcentaje de hierro en la muestra:

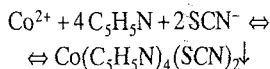
$$V(\text{ml}) = \frac{\text{mg Fe}}{\text{mg muestra}} \times 100$$

se tiene finalmente:

$$\frac{\text{mg Fe}}{\text{mg muestra}} \times 100 \times 0.2000 =$$

$$= 2 \times \frac{\text{mg Fe}}{55.85} \Rightarrow 558.5 \text{ mg muestra}$$

Ejemplo 4.31. Un método para la determinación del ion Co^{2+} consiste en añadir a la disolución problema un exceso conocido de SCN^- , en presencia de piridina, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, para que se produzca la reacción:



filtrando a continuación el precipitado obtenido y, finalmente, valorando el exceso de SCN^- . Con los datos que se exponen seguidamente, calcular la concentración de Co^{2+} en la disolución.

Datos: Una disolución de Co^{2+} cuyo volumen es 25.0 ml se trata con 3 ml de piridina y con 25.0 ml de KSCN 0.1132 M. Después de transcurrir la reacción, se procede a filtrar la mezcla resultante, enrasando el filtrado en un matraz de 250.0 ml. Se toma una alícuota de 50.0 ml de este filtrado y se añade 5.00 ml de AgNO_3 0.1210 M. El exceso de plata, tras la adición de unas gotas de Fe^{3+} , requiere 4.00 ml de KSCN 0.1132 M hasta aparición de color rojo.

Solución:

Se trata de un método indirecto para la determinación de Co^{2+} , consistente en la precipitación de este ion en presencia de piridina y de un exceso conocido de disolución de SCN^- , según la reacción descrita en el enunciado. La cantidad de SCN^- que no ha reaccionado se trata, a continuación, con un exceso conocido de disolución de AgNO_3 , precipitando $\text{AgSCN} \downarrow$. Finalmente, la cantidad de Ag^+ sobrante se valora con la disolución patrón de SCN^- de acuerdo con el método de Volhard.

La cantidad total de Ag^+ añadida a la alícuota de 50.0 ml, una vez separado el precipitado de $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4(\text{SCN})_2 \downarrow$ y enrasado el filtrado a 250.0 ml, se utiliza para precipitar el SCN^- que no ha reaccionado con el Co^{2+} , como se ha indicado, quedando un exceso de la misma. Por tanto se puede escribir:

$$(\text{mmol Ag}^+)_{\text{totales}} = (\text{mmol SCN}^-)_{\text{no reaccionan}} +$$

$$+ (\text{mmol Ag}^+)_{\text{exceso}}$$

$$5.00 \times 0.1210 = (\text{mmol SCN}^-)_{\text{no reaccionan}} +$$

$$+ (\text{mmol Ag}^+)_{\text{exceso}}$$

El exceso de plata se ha valorado con 4.00 ml de SCN^- 0.1132 M de acuerdo con el método de Volhard, por tanto:

$$\text{mmoles Ag}^+ = \text{mmoles SCN}^- =$$

$$= 4.00 \times 0.1132 = 0.453$$

Volviendo a la ecuación de arriba se tiene:

$$5.00 \times 0.1210 =$$

$$= (\text{mmol SCN}^-)_{\text{no reaccionan}} + (\text{mmol Ag}^+)_{\text{exceso}}$$

$$5.00 \times 0.1210 = (\text{mmol SCN}^-)_{\text{no reaccionan}} + 0.453$$

$$(\text{mmol SCN}^-)_{\text{no reaccionan}} = 0.605 - 0.453 = 0.152$$

Teniendo en cuenta que este análisis se ha realizado a partir de una alícuota de 50 ml y que la disolución total es de 250 ml, se deduce que el número total de mmoles de SCN^- que no ha reaccionado con el Co^{2+} es de:

$$(\text{mmoles SCN}^-)_{\text{no reaccionan}} = 5 \times 0.152 = 0.760$$

La cantidad total de SCN^- añadido a la disolución de Co^{2+} es:

$$(\text{mmol SCN}^-)_{\text{totales}} = 25.0 \times 0.1132 = 2.83$$

Por tanto, el número de mmoles de SCN^- que ha reaccionado con el Co^{2+} es:

$$(\text{mmol SCN}^-)_{\text{reaccionan}} = 2.83 - 0.760 = 2.07$$

Ahora hay que considerar la estequiometría de la reacción de precipitación entre el Co^{2+} y el SCN^- y, por tanto, debe cumplirse que:

$$\begin{aligned} 2 \times \text{mmol Co}^{2+} &= \text{mmol SCN}^- \\ 2 \times \text{mmol Co}^{2+} &= 2.07 \\ \text{mmol Co}^{2+} &= 1.04 \end{aligned}$$

Finalmente, la concentración de Co^{2+} será

$$\begin{aligned} [\text{Co}^{2+}] &= \frac{\text{mmol Co}^{2+}}{\text{ml disolución}} = \\ &= \frac{1.04}{25.0} = 4.16 \times 10^{-2} \text{ M} \end{aligned}$$

Problemas

Solubilidad y producto de solubilidad

Problema 4.1. Calcular la solubilidad en M y en mg/100 ml de las siguientes sales: a) ioduro mercurioso; b) sulfuro de plata y c) arseniato de plomo.

$$\begin{aligned} \text{Res: } a) \quad S &= 2.3 \times 10^{-10} \text{ M} & \text{Hg}_2\text{I}_2 &<> 1.5 \times 10^{-5} \text{ mg/100 ml} \\ b) \quad S &= 1.3 \times 10^{-17} \text{ M} & \text{Ag}_2\text{S} &<> 3.2 \times 10^{-13} \text{ mg/100 ml} \\ c) \quad S &= 3.3 \times 10^{-8} \text{ M} & \text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2 &<> 3.0 \times 10^{-3} \text{ mg/100 ml} \end{aligned}$$

Problema 4.2. La solubilidad del fosfato de estroncio es de 0.0489 mg en 100 ml. Calcular el producto de solubilidad de esta sal.

$$\text{Res: } K_s = 10^{-27.80}$$

Factores que afectan a la solubilidad de los precipitados

Problema 4.3. La solubilidad del sulfato de estroncio en una disolución de sulfato potásico 0.0010 M es de 4.5 mg/100 ml. Calcular el producto de solubilidad de esta sal.

$$\text{Res: } K_s = 10^{-6.52}$$

Problema 4.4. La solubilidad del iodato de plomo en agua es de 2.39 mg en 100 ml. Calcular el producto de solubilidad de la sal. ¿Cuál será la solubilidad de la sal en una disolución 0.050 M en iodato potásico y en una disolución 0.010 M de nitrato magnésico? *Datos:* radio de los iones IO_3^- y Pb^{2+} en disolución acuosa 400 y 450 picómetros, respectivamente.

$$\text{Res: } K_s = 10^{-12.50}$$

$$S \approx 1.3 \times 10^{-10} \text{ M} \ll 7.2 \times 10^{-6} \text{ mg/100 ml (en KIO}_3 \text{ 0.050 M)}$$

$$S = 5.9 \times 10^{-5} \text{ M} \ll 3.3 \text{ mg/100 ml (en Mg(NO}_3)_2 \text{ 0.010 M)}$$

Problema 4.5. Un precipitado de sulfato de bario se lava con 100 ml de agua destilada, a continuación con 100 ml de sulfato sódico 0.010 M y, finalmente, con 100 ml de cloruro sódico 0.010 M. ¿Qué masa de precipitado se disuelve en cada caso? *Datos:* radio de los iones SO_4^{2-} y Ba^{2+} en disolución acuosa 400 y 500 picómetros, respectivamente.

$$\text{Res: } 0.23 \text{ mg en 100 ml de agua destilada}$$

$$0.23 \text{ } \mu\text{g en 100 ml de Na}_2\text{SO}_4 \text{ 0.010 M}$$

$$0.35 \text{ mg en 100 ml de NaCl 0.010 M}$$

Problema 4.6. Una mezcla que contiene cloruro de plata, bromuro de plata y tiocianato de plata se agita con agua destilada hasta la saturación de estas sales. Calcular la concentración de todas las especies en el equilibrio.

$$\text{Res: } [\text{Ag}^+] = 1.4 \times 10^{-5} \text{ M}; [\text{Cl}^-] = 1.4 \times 10^{-5} \text{ M};$$

$$[\text{Br}^-] = 3.5 \times 10^{-8} \text{ M}; [\text{SCN}^-] = 7.1 \times 10^{-8} \text{ M}$$

Comienzo y final de la precipitación

Problema 4.7. Calcular la concentración de fosfato necesaria para iniciar la precipitación de Ag^+ 0.0010 M y de Pb^{2+} 0.0010 M. ¿Será posible la separación de estos iones?

$$\text{Res: } \text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow \Rightarrow [\text{PO}_4^{3-}] = 2.8 \times 10^{-17} \text{ M (inicio); } [\text{PO}_4^{3-}] = 8.9 \times 10^{-13} \text{ M (final)}$$

$$\text{Ag}_3\text{PO}_4 \downarrow \Rightarrow [\text{PO}_4^{3-}] = 2.5 \times 10^{-9} \text{ M (inicio)}$$

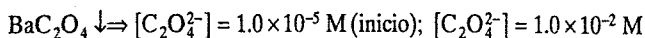
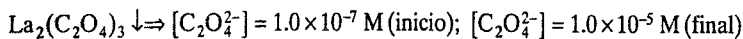
Es posible la separación de los iones Ag^+ y Pb^{2+} .

Problema 4.8. Se añade $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ a una disolución que contiene los siguientes iones: Ag^+ 0.10 M, Ca^{2+} 0.10 M, Ba^{2+} 0.010 M y La^{3+} 0.010 M. Indicar el orden en que precipitarán las sales correspondientes. ¿Será posible la separación de estos cationes?

$$\text{Res: } 1.^\circ \text{ Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 \downarrow; 2.^\circ \text{ CaC}_2\text{O}_4 \downarrow; 3.^\circ \text{ La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \downarrow; 4.^\circ \text{ BaC}_2\text{O}_4 \downarrow$$

$$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 \downarrow \Rightarrow [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-9} \text{ M (inicio); } [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M (final)}$$

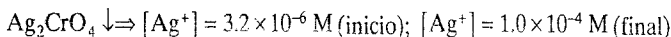
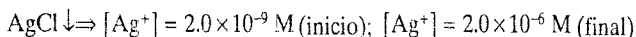
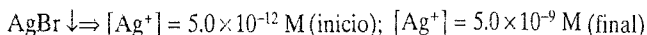
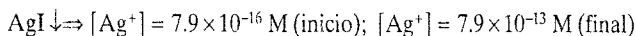
$$\text{CaC}_2\text{O}_4 \downarrow \Rightarrow [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 2.0 \times 10^{-8} \text{ M (inicio); } [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 2.0 \times 10^{-5} \text{ M (final)}$$



No es posible la separación cuantitativa de los iones Ag^+ , Ca^{2+} , La^{3+} y Ba^{2+} en estas condiciones.

Problema 4.9. Se añade Ag^+ a una disolución que contiene los iones Cl^- , Br^- , I^- y CrO_4^{2-} en concentración 0.10 M. Indicar el orden en que precipitarán las sales correspondientes. ¿Será posible la separación de estos aniones?

Res: 1.º $\text{AgI} \downarrow$; 2.º $\text{AgBr} \downarrow$; 3.º $\text{AgCl} \downarrow$; 4.º $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow$



El I^- se puede separar de Br^- , Cl^- y CrO_4^{2-} . El CrO_4^{2-} se puede separar de Br^- y Cl^- .

Reacciones colaterales:

Problema 4.10. Calcular la solubilidad del carbonato de bario en una disolución tamponada de pH 7.00.

Res: $S = 2.2 \times 10^{-3} \text{ M}$

Problema 4.11. Calcular la solubilidad del fosfato de bario en medios tamponados de pH 7.00 y 10.00

Res: $S = 1.1 \times 10^{-4} \text{ M (pH = 7.00); } S = 4.5 \times 10^{-6} \text{ M (pH = 10.00)}$

Problema 4.12. Calcular la solubilidad de los carbonatos de calcio, estroncio y bario en una disolución de ácido acético de concentración 0.10 M.

Res: $S = 18 \text{ M (CaCO}_3\text{); } S = 20 \text{ M (BaCO}_3\text{); } S = 9 \text{ M (SrCO}_3\text{)}$

Los tres carbonatos son solubles en estas condiciones.

Problema 4.13. ¿Cuántos gramos de sulfuro de cadmio se disolverán en una disolución ácida cuya concentración de H^+ es 1.0 M?

Res: 0.046 g CdS / litro

Problema 4.14. Se tiene una disolución de nitrato de níquel 0.25 M y se satura de H_2S . ¿Qué porcentaje de níquel quedará en la disolución?

Res: $1.6 \times 10^{-4} \%$ Ni

Problema 4.15. ¿Cuántos gramos de cloruro amónico deben añadirse a 100 ml de una disolución 0.010 M en Mg^{2+} y 0.10 M en NH_3 para evitar la precipitación del hidróxido de magnesio?

Res: 0.30 g NH_4Cl

Problema 4.16. Calcular la solubilidad del sulfuro de cinc en agua.

Res: $S = 6.3 \times 10^{-10} M$

Problema 4.17. ¿Qué volumen de disolución de tiosulfato sódico 0.10 M es necesario añadir para disolver 0.0939 g de bromuro de plata?

Res: 1.25 ml $Na_2S_2O_3$ 0.10 M

Problema 4.18. Calcular la solubilidad del tiocianato de plata en una disolución de tiocianato cuya concentración final es 0.10 M.

Res: $S = 2.9 \times 10^{-5} M$

Problema 4.19. ¿Cuántos gramos de fosfato de estroncio podrán transformarse en carbonato de estroncio por tratamiento de un exceso de fosfato de estroncio con 250 ml de una disolución cuya concentración final de ion carbonato es 0.050 M?

Res: 0.25 g $Sr_3(PO_4)_2$

Problema 4.20. Se mezclan 50 ml de una disolución de Pb^{2+} 0.020 M, tamponada a pH 5.0, con 50 ml de disolución de AEDT 0.20 M, igualmente de pH 5.0, y se satura con H_2S . ¿Se producirá la precipitación del sulfuro de plomo?

Res: $K'_s(Spb \downarrow) = 1.1 \times 10^{-8} M$; $[Pb^{2+}]_f [S^{2-}]_f = 1.0 \times 10^{-3} M$

$K'_s(Spb \downarrow) < [Pb^{2+}]_f [S^{2-}]_f \Rightarrow$ se producirá la precipitación

Gravimetrías

Problema 4.21. Una muestra de 0.9550 g contiene perclorato potásico e impurezas inertes. Cuando se calcina a cloruro potásico origina un residuo de 0.5133 g. Calcular el porcentaje de perclorato potásico en la muestra. Si se disuelve el residuo calcinado y a continuación se precipita en forma de cloruro de plata, ¿qué peso de esta sal se obtendrá?

Res: 99.9% KClO_4 ; 0.9867 g AgCl

Problema 4.22. ¿Cuántos gramos de sulfato de litio deben mezclarse con 1.0000 g de sulfato potásico para que la mezcla contenga 25.00% de azufre?

Res: 1.585 g Li_2SO_4

Problema 4.23. Una muestra de caliza de 0.8105 g origina por calcinación un residuo que contiene una mezcla de óxidos de Al(III), Fe(III) y Ti(IV), cuya masa es 0.0880 g. El análisis de este residuo demuestra que contiene el 5.50% de titanio. Si la muestra original contiene el 2.35% de hierro, calcular el porcentaje de aluminio en la muestra.

Res: 3.4% Al

Problema 4.24. Una muestra sólida de 0.8040 g, que contiene titanio, calcio, magnesio y materia inerte, se disuelve y se lleva a un volumen de 100.0 ml. Se toma una alícuota de 50.0 ml, se trata con cupferrón en medio HCl 1.5 M y el precipitado formado se calcina, dando una masa de 0.1840 g. La disolución resultante se hierve en medio nítrico y, tras ajustar convenientemente la acidez, se obtiene un precipitado con oxalato que se calcina y cuya masa resulta 0.1840 g. La disolución obtenida tras la precipitación con oxalato se trata con oxina en medio amoniacal, originando un precipitado que tras ser desecado tiene una masa de 0.1840 g. Calcular el porcentaje de titanio, calcio y magnesio en la muestra, expresando el resultado en forma de óxidos. Datos: $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, Pm 312.62.

Res: Con cupferrón precipita el Ti(IV) \Rightarrow 45.8 % TiO_2

Con oxalato precipita el Ca(II) \Rightarrow 45.8 % CaO

Con oxina precipita el Mg(II) \Rightarrow 5.90 % MgO

Problema 4.25. ¿Qué masa de muestra de acero debe analizarse de forma que cada mg de sulfato de bario precipitado represente el 0.26% de azufre en la muestra?

Res: 52.8 mg de acero

Volumetrías

Problema 4.26. Una muestra de 0.6500 g que contiene fosfato trisódico e impurezas inertes se disuelve y se neutraliza. A continuación se añaden 50.00 ml de nitrato de plata 0.2500 M y se separa por filtración el precipitado formado. El filtrado se valora por el método de Volhard, gastando 26.35 ml de disolución de KSCN 0.2000 M. Calcular el porcentaje de P_2O_5 en la muestra. Si el precipitado que se había separado por filtración tras la adición de nitrato de plata se disolviera en ácido nítrico y se valorara con la misma disolución de KSCN, ¿qué volumen se gastaría?

Res: 26.31% P_2O_5 ; 36.15 ml KSCN 0.2000 M

Problema 4.27. Una muestra de 0.4000 g que contiene únicamente cloruro sódico, bromuro sódico y yoduro sódico gasta 44.32 ml de $AgNO_3$ 0.1250 M en la precipitación de los correspondientes haluros. Otra muestra idéntica se trata con dicromato en medio ácido para eliminar el bromuro y el yoduro. La disolución resultante consume 32.85 ml de la misma disolución de $AgNO_3$ para la precipitación del cloruro. Calcular los porcentajes de las tres sales en la muestra.

Res: 240.0 mg NaCl (60.0 %); 120.3 mg NaBr (30.1 %); 39.7 mg NaI (9.9 %)

Problema 4.28. Una muestra de 0.5000 g que contiene un 75.0% de KCN, 15.0% de KCl e impurezas inertes se analiza por una combinación de los métodos de Liebig y Volhard. ¿Qué volumen de $AgNO_3$ 0.1000 M se gasta en la valoración de Liebig? ¿Qué volumen adicional de dicha disolución de plata debe añadirse para que el exceso de plata consuma 25.25 ml de KSCN 0.1100 M en la valoración de Volhard?

Res: 28.80 ml $AgNO_3$ 0.1000 M (Liebig); 66.6 ml $AgNO_3$ 0.1000 M (Volhard)

Problema 4.29. Una muestra de un mineral carbonatado de cinc, de 2.0000 g se disuelve en ácido sulfúrico y se valora con una disolución de ferrocianuro potásico preparada disolviendo en 500.0 ml de agua 7.2502 g de la sal trihidratada, gastando 48.50 ml. Calcular el contenido de cinc en el mineral expresando el resultado como porcentaje de ZnO.

Res: 10.2%

Problema 4.30. A una disolución de 100.0 ml de H_2S en agua se añaden 50.0 ml de $AgNO_3$ 0.1000 M. El precipitado formado se separa por filtración y la valoración del ácido del filtrado requiere 40.00 ml de NaOH 0.1000 M. ¿Qué volumen de disolución de KSCN 0.1000 M se requerirá para valorar el exceso de plata en el filtrado? ¿Cuál será la molaridad de la disolución de H_2S ?

Res: 10.0 ml; H_2S 0.0200 M

Problema 4.31. Se tiene una disolución de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ que contiene 35.822 g por litro. ¿Qué volumen se requerirá para precipitar el calcio, como fosfato cálcico, de una disolución que contiene 0.8500 g de nitrato de calcio?

Res: 34.5 ml

Problema 4.32. Se disuelve en ácido nítrico una muestra de 1.5000 g de un mineral de plomo, se evapora la disolución con ácido sulfúrico y se separa por filtración el sulfato de plomo. A continuación este precipitado se disuelve y se valora con una disolución de molibdato amónico que contiene 4.0000 g de MoO_3 por litro gastándose 39.15 ml. Calcular el porcentaje de plomo en el mineral.

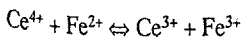
Res: 15.0%

EQUILIBRIO REDOX

- 5.1. Definiciones
 - 5.2. Previsión de reacciones redox
 - 5.3. Factores que modifican el potencial redox
 - 5.4. Dismutación y estabilización de estados de oxidación
 - 5.5. Sistemas redox del agua
 - 5.6. Volumetrías redox
 - 5.7. Ejemplos resueltos
- Problemas

5.1. Definiciones

Reacción redox: es aquella en la que los reactivos sufren cambios en su estado de oxidación, produciéndose entre ellos un intercambio de electrones:



Reducción: proceso en el que se ganan electrones.

Oxidación: proceso en el que se pierden electrones.

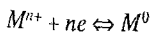
En una reacción redox ambos procesos deben ocurrir y el número total de electrones perdidos debe ser igual al número total de electrones ganados.

Oxidante o forma oxidada: sustancia que disminuye en su estado de oxidación, es decir, que se reduce.

Reductor o forma reducida: sustancia que aumenta en su estado de oxidación, es decir que se oxida. En la anterior reacción el Ce^{4+} es el oxidante y el Fe^{2+} el reductor.

Par redox: formas oxidada y reducida de una sustancia, $A_{\text{Ox}}/A_{\text{Red}}$

Ecuación de Nernst: relación entre el potencial de un electrodo y la actividad de los iones en disolución. Para el par redox:



la ecuación de Nernst es:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \quad [5.1]$$

Sustituyendo el valor de las distintas constantes y a 25 °C, la ecuación de Nernst adquiere la expresión:

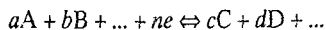
$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log [M^{n+}] \quad [5.2]$$

empleando concentraciones en lugar de actividades. Si ambas formas del par redox son espe-

cies iónicas en disolución, por ejemplo $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, la ecuación de Nernst es:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad [5.3]$$

En general, para una semirreacción del tipo:



la expresión de la ecuación de Nernst es:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[A]^a [B]^b \dots}{[C]^c [D]^d \dots} \quad [5.4]$$

Si en la semirreacción participan gases, en la ecuación de Nernst deben expresarse como presión parcial en atmósferas, mientras que las fases sólidas y los disolventes puros se consideran con actividad la unidad.

5.2. Previsión de reacciones redox

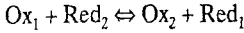
Habrà que considerar los siguientes factores:

a) *El valor del potencial normal.* Puesto que los valores tabulados de E^0 lo están en el sentido de la reducción, una especie oxidada cuyo par tenga un E^0 mayor (más positivo) que otro significará que se reduce más fácilmente, es decir, es un oxidante más fuerte. De forma análoga, una especie reducida con un valor de E^0 del par redox correspondiente menor (menos positivo o más negativo) que otro querrá decir que se oxida más fácilmente, o lo que es lo mismo, es un reductor más fuerte. En el Apéndice 10 se ofrece una tabla de potenciales normales de los sistemas redox más comunes.

b) *Las concentraciones de la forma oxidada y reducida.* La capacidad como oxidante o reductor de un sistema puede verse modificada alterando la relación de con-

centraciones de sus formas oxidada y reducida mediante reacciones colaterales.

- c) *Sistema sobre el que actúe*. Cuando se ponen en contacto un oxidante y un reductor de diferentes sistemas redox, la reacción



estará muy desplazada o no dependiendo de la diferencia entre los potenciales de los dos sistemas; cuanto mayor sea esta diferencia mayor es el desplazamiento. Según se va produciendo la reacción, el potencial del sistema oxidante va disminuyendo por disminuir Ox_1 y aumentar Red_1 (se va haciendo menos oxidante), mientras que el del sistema reductor va aumentando al hacerlo Ox_2 y disminuir Red_2 (se va haciendo menos reductor). *En el equilibrio se igualan los potenciales de los dos sistemas alcanzándose el llamado potencial de equilibrio.*

En la práctica, una diferencia de 0.3 V entre los potenciales iniciales de los sistemas (para $n = 1$) es suficiente para que la reacción sea prácticamente completa (desplazamiento superior al 99.9%). Por otra parte, este desplazamiento puede preverse a partir de la constante de equilibrio, la cual puede calcularse aplicando la condición de equilibrio que, como se dijo anteriormente, presupone que en ese punto el potencial es el mismo para ambos sistemas redox, llegándose a la expresión (Burriel, 2000):

$$\log K_e = \frac{n(E_1^0 - E_2^0)}{0.059} \quad [5.5]$$

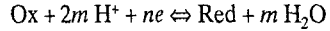
5.3. Factores que modifican el potencial redox

Los factores que modifican el potencial redox de un sistema son: a) la *concentración de protones* (cuando participan en la reacción redox) y b) las *reacciones colaterales* en que intervengan el resto de las especies, formas oxidadas y reducidas. Dichas reacciones pueden ser de tipo áci-

do-base, de formación de complejos y de precipitación.

5.3.1. Influencia del pH cuando los protones participan en la reacción redox

Sea, por ejemplo, una semirreacción redox del tipo:



La concentración de ion H^+ aparece en la ecuación de Nernst:

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Ox}][\text{H}^+]^{2m}}{[\text{Red}]} \quad [5.6]$$

con lo cual el potencial redox depende del valor del pH en la disolución. La expresión [5.6] puede escribirse del modo:

$$E = E^0 - 0.059 \frac{2m}{n} \text{pH} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad [5.7]$$

Se puede definir un potencial normal condicional, E^0' , que depende del pH (disminuyendo al aumentar éste) de modo que:

$$E^0' = E^0 - 0.059 \frac{2m}{n} \text{pH} \quad [5.8]$$

y por tanto ese valor es una función lineal del pH.

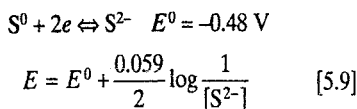
5.3.2. Influencia de las reacciones colaterales

A) Reacciones colaterales ácido-base

El potencial redox está también influido por el pH cuando las especies de un par redox sufren

reacciones colaterales de protonación o de formación de complejos hidroxilados solubles.

Considérese, por ejemplo, el sistema:



Como es sabido, la especie S^{2-} sólo está como tal en medio muy alcalino, protonándose al disminuir el pH. Si se considera este hecho mediante el E^0 , podrá escribirse:

$$E = E^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[S^{2-}]} \quad [5.10]$$

Como $[S^{2-}] = [S^{2-}]' / \alpha_{S^{2-}(H^+)}$, donde:

$$\alpha_{S^{2-}(H^+)} = 1 + \frac{[H^+]}{K_2} + \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} \quad [5.11]$$

Por lo tanto:

$$E = E^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{\alpha_{S^{2-}(H^+)}}{[S^{2-}]'}$$

$$= E^0 + \frac{0.059}{2} \log \alpha_{S^{2-}(H^+)} + \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{[S^{2-}]'}$$

[5.12]

con lo que queda:

$$E^0 = E^0 + \frac{0.059}{2} \log \alpha_{S^{2-}(H^+)} \quad [5.13]$$

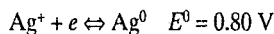
potencial normal condicional que depende del pH.

B) Reacciones colaterales de precipitación

La variable que afecta ahora al potencial es la concentración de reactivo precipitante. El sentido de la variación del potencial depende de la

especie que precipite; si precipita Ox disminuye el potencial, mientras que si es Red, aumenta. Si precipitan los dos dependerá de cuál forme el precipitado más estable.

Supóngase el caso de:



Si en el medio hay Cl^- suficiente como para precipitar los iones Ag^+ , se escribe:

$$E = E^0 + 0.059 \log [Ag^+] = E^0 + 0.059 \log \frac{K_s}{[Cl^-]} \quad [5.14]$$

pudiendo definirse un valor de E^0 que depende de $\log K_s$:

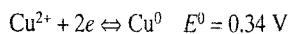
$$E^0 = E^0 + 0.059 \log K_s = 0.80 + 0.050 \log 10^{-9.7} = 0.23 \text{ V} \quad [5.15]$$

Sustituyendo en la expresión del potencial:

$$E = 0.23 + 0.059 \text{ pCl} \quad [5.16]$$

que representa la variación del potencial en presencia de $AgCl$ y es válida a partir del momento en que existe precipitado.

En el caso en que el anión precipitante posea propiedades básicas apreciables, pueden darse reacciones de protonación del anión, con lo que el potencial del sistema dependerá entonces de la concentración del anión e indirectamente del pH. Sea, por ejemplo, el caso del sistema Cu^{2+}/Cu^0 en presencia de S^{2-} , cuya concentración en disolución depende del pH. Supóngase una $C_{S^{2-}} = 0.1 \text{ M}$.



$$E = E^0 + \frac{0.059}{2} \log [Cu^{2+}] \quad [5.17]$$

Sustituyendo $[Cu^{2+}]$ en función de K_s y $[S^{2-}]$:

$$\begin{aligned}
 E &= E^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{K_s}{[S^{2-}]} \\
 &= E^0 + \frac{0.059}{2} \log K_s - \frac{0.059}{2} \log [S^{2-}] = [5.18] \\
 &= E^0 - \frac{0.059}{2} \log [S^{2-}]
 \end{aligned}$$

Por otra parte, $[S^{2-}]$ puede escribirse en función de $\alpha_{S^{2-}}$ como:

$$[S^{2-}] = \frac{[S^{2-}Y]}{\alpha_{S^{2-}(H^+)}}; \quad [5.19]$$

donde $\alpha_{S^{2-}(H^+)} = 1 + \frac{[H^+]}{K_2} + \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2}$

sustituyendo:

$$E = E^0 - 0.0295 \log [S^{2-}Y] + 0.0295 \log \alpha_{S^{2-}(H^+)} \quad [5.20]$$

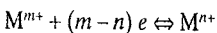
teniendo en cuenta los valores de $E^0 = 0.34 \text{ V}$, $K_s = 10^{-36.1}$ y $[S^{2-}] = 10^{-1} \text{ M}$, se tiene finalmente:

$$E = -0.695 + 0.0295 \log \alpha_{S^{2-}(H^+)} \quad [5.21]$$

expresión que depende del pH.

C) Reacciones colaterales de formación de complejos

La extensión de las reacciones de formación de complejos vendrá expresada por los coeficientes de reacciones colaterales $\alpha_{M(L)}$. El potencial normal condicional es entonces una función de la concentración en el equilibrio de ligando libre. Sea el sistema:



donde ambas formas redox pueden formar complejos con el ligando L. Puesto que:

$$\alpha_{M^{m+}(L)} = \frac{[M^{m+}Y]}{[M^{m+}]} \quad \text{y} \quad \alpha_{M^{n+}(L)} = \frac{[M^{n+}Y]}{[M^{n+}]} \quad [5.22]$$

sustituyendo en la ecuación de Nernst:

$$\begin{aligned}
 E_{M^{m+}/M^{n+}} &= \\
 &= E^0 + \frac{0.059}{m-n} \log \frac{\alpha_{M^{m+}(L)}}{\alpha_{M^{n+}(L)}} + \frac{0.059}{m-n} \log \frac{[M^{m+}Y]}{[M^{n+}Y]}
 \end{aligned} \quad [5.23]$$

con un valor de E^0 , que depende de [L], de:

$$E^0 = E^0 + \frac{0.059}{m-n} \log \frac{\alpha_{M^{m+}(L)}}{\alpha_{M^{n+}(L)}} \quad [5.24]$$

Si el ion metálico con estado de oxidación superior forma un complejo más estable, como es lo usual, será $\alpha_{M^{m+}(L)} > \alpha_{M^{n+}(L)}$, y el potencial redox se hará más negativo (para $[M^{m+}] = [M^{n+}]$). En consecuencia, el poder oxidante del par redox disminuye pero su capacidad reductora aumenta.

Un caso importante es cuando la concentración del ligando es función del pH. Considérese el caso del sistema Fe^{2+}/Fe^0 en presencia de AEDT (H_4Y). Aplicando la ecuación de Nernst:

$$\begin{aligned}
 E &= E^0 + \frac{0.059}{2} \log [Fe^{2+}] = \\
 &= E^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[Fe^{2+}Y]}{\alpha_{Fe^{2+}(Y)}}
 \end{aligned} \quad [5.25]$$

donde $\alpha_{Fe^{2+}(Y^{4-})}$ es:

$$\alpha_{Fe^{2+}(Y^{4-})} = 1 + K_{FeY^{2-}} [Y^{4-}] \quad [5.26]$$

Ahora bien, $[Y^{4-}]$ depende de la concentración total de AEDT y del pH:

$$[Y^{4-}] = \frac{[Y^{4-}]}{\alpha_{Y^{4-}}(H^+)} \quad [5.27]$$

sustituyendo:

$$\alpha_{Fe^{2+}}(Y^{4-}) = 1 + K_{FeY^{2-}} \frac{[Y^{4-}]}{\alpha_{Y^{4-}}(H^+)} \quad [5.28]$$

y:

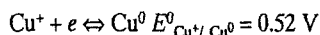
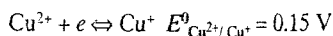
$$E = E^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[Fe^{2+}]}{1 + K_{FeY^{2-}} \frac{[Y^{4-}]}{\alpha_{Y^{4-}}(H^+)}} \quad [5.29]$$

expresión que, para unas concentraciones dadas de $[Fe^{2+}]$ y $[Y^{4-}]$, permite calcular el potencial redox del sistema considerado para cualquier valor del pH. El potencial normal condicional sería:

$$E^{\psi} = E^0 - \frac{0.059}{2} \log \left[1 + \frac{K_{FeY^{2-}} [Y^{4-}]}{\alpha_{Y^{4-}}(H^+)} \right] \quad [5.30]$$

5.4. Dismutación y estabilización de estados de oxidación

En los sistemas que poseen más de una especie capaz de oxidarse o reducirse, las especies con estado de oxidación intermedio pueden actuar como oxidantes o como reductores. Así, por ejemplo, el Fe^{2+} puede oxidarse a Fe^{3+} o reducirse a Fe^0 . Se dice que existe una reacción de *dismutación*, *autooxidación-reducción* o *desproporción*, cuando la especie intermedia se transforma en los grados de oxidación superior e inferior. Supóngase, por ejemplo, el sistema Cu^{2+} , Cu^+ , Cu^0 :



La posible reacción de dismutación:



tiene una constante:

$$K_d = \frac{[Cu^{2+}]}{[Cu^+]^2};$$

$$\log K_d = \frac{1(E^0_{Cu^+/Cu^0} - E^0_{Cu^{2+}/Cu^+})}{0.059} = [5.31]$$

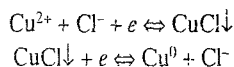
$$= \frac{0.52 - 0.15}{0.059} = 6.3 \Rightarrow K_d = 10^{6.3}$$

lo que indica que el ion Cu^+ es muy inestable y prácticamente no puede existir en disolución como tal ion libre.

La extensión en que se produce una dismutación, o la reacción inversa, está cuantificada por el valor de la constante de dismutación o por la diferencia entre los potenciales redox. Cuando el potencial del par forma oxidada/forma intermedia sea menor que el del par forma intermedia-forma reducida, se producirá dismutación.

5.4.1. Factores que afectan a la dismutación y estabilización

La participación de las especies oxidada, intermedia o reducida en reacciones colaterales puede variar los potenciales de las correspondientes semirreacciones de manera que se pueda evitar la dismutación o que se pueda provocar ésta. Por ejemplo, supóngase que se produce precipitación del $CuCl$. En este caso las dos semirreacciones serían:



La formación del precipitado produce un aumento de $E_{Cu(II)/Cu(I)}$ (disminuye $[Cu^+]$) y una disminución de $E_{Cu(I)/Cu^0}$ (disminuye $[Cu^+]$). Aunque se ha visto que el ion Cu^+ dismuta, se pro-

ducirá la estabilización de este estado de oxidación (es decir no habrá dismutación) cuando los dos potenciales se igualen. En ese caso, aplicando la ecuación de Nernst a ambos sistemas:

$$\begin{aligned} E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 + 0.059 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} = \\ &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 + 0.059 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{Cl}^-]}{K_s(\text{CuCl})} = \\ &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^0 - 0.059 \log K_s(\text{CuCl}) + \\ &+ 0.059 \log [\text{Cu}^{2+}] + 0.059 \log [\text{Cl}^-] \end{aligned} \quad [5.32]$$

Sustituyendo E^0 y K_s por sus valores y suponiendo $[\text{Cu}^{2+}] = 1 \text{ M}$, queda finalmente:

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0.545 - 0.059 \text{ pCl} \quad [5.33]$$

Por lo que respecta a la otra semirreacción:

$$\begin{aligned} E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^0} &= E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^0}^0 + 0.059 \log [\text{Cu}^+] = \\ E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^0}^0 &+ 0.059 \log K_s(\text{CuCl}) - 0.059 \log [\text{Cl}^-] \end{aligned}$$

sustituyendo los valores de E^0 y K_s , resulta:

$$E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^0} = 0.125 + 0.059 \text{ pCl} \quad [5.34]$$

Igualando estos potenciales, se encuentra el valor de pCl que separa dismutación de estabilización:

$$\begin{aligned} 0.545 - 0.059 \text{ pCl} &= 0.125 + 0.059 \text{ pCl} \Rightarrow \\ \Rightarrow \text{pCl} &= 3.6 \end{aligned} \quad [5.35]$$

Esto significa que una $[\text{Cl}^-]$ en disolución superior a $10^{-3.6} \text{ M}$ estabiliza el Cu^+ en forma de CuCl .

Un caso contrario puede encontrarse en el comportamiento del ion Hg_2^{2+} , especie que es estable como tal en medio ácido ($E_{\text{Hg}(II)/\text{Hg}(I)}^0 = 0.92 \text{ V}$; $E_{\text{Hg}(I)/\text{Hg}(0)}^0 = 0.79 \text{ V}$), pero que dismuta en presencia de OH^- , I^- , SCN^- y CN^- , debido a la

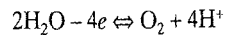
fuerte estabilización que sufre el Hg_2^{2+} en presencia de estos aniones por formación de precipitados y complejos, lo que da lugar a una disminución del valor de $E_{\text{Hg}(II)/\text{Hg}(I)}$ que provoca a su vez la dismutación.

5.5. Sistemas redox del agua

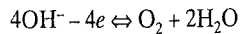
Algunas de las especies que son inestables en medio acuoso, como por ejemplo Co^{3+} o Mn^{3+} , lo son porque son reducidas por el disolvente. El estudio de los sistemas redox del agua es de gran importancia para poder predecir las reacciones redox entre el disolvente y las especies disueltas en él. Las posibles semirreacciones redox del agua son:

Oxidación:

medio ácido o neutro

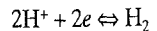


medio básico

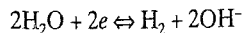


Reducción:

medio ácido



medio neutro o alcalino



Aplicando la ecuación de Nernst al sistema $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ se tiene:

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 + \frac{0.059}{4} \log (\text{pO}_2 [\text{H}^+]^4) = \\ &= E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 - 0.059 \text{ pH} + \frac{0.059}{4} \log \text{pO}_2 \end{aligned}$$

Suponiendo que $\text{pO}_2 = 1 \text{ atm}$ y sabiendo que $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0 = 1.23 \text{ V}$, el potencial redox de oxidación del agua puede calcularse para cualquier valor del pH a partir de la ecuación:

$$E = 1.23 - 0.059 \text{ pH} \quad [5.37]$$

Si guiendo el mismo procedimiento para la semirreacción en medio básico se llegaría a una expresión idéntica a la [5.37] sólo que en función de pOH.

De manera análoga puede considerarse el potencial del sistema $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$:

$$E = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{H}^+]^2}{p\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - 0.059 \text{pH} - \frac{0.059}{2} \log p\text{H}_2 \quad [5.38]$$

Si se considera una $p\text{H}_2 = 1 \text{ atm}$, y sabiendo que $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0.00 \text{ V}$, el potencial redox de reducción del agua puede calcularse, en función del pH, a partir de la ecuación:

$$E = 0.00 - 0.059 \text{pH} \quad [5.39]$$

Representando las ecuaciones $E = f(\text{pH})$ obtenidas para la oxidación y reducción del agua (ecuaciones [5.37] y [5.38]), se obtiene el diagrama representado en la figura 5.1 en la que se observan las zonas de predominio correspondientes a las especies O_2 , H_2O e H_2 .

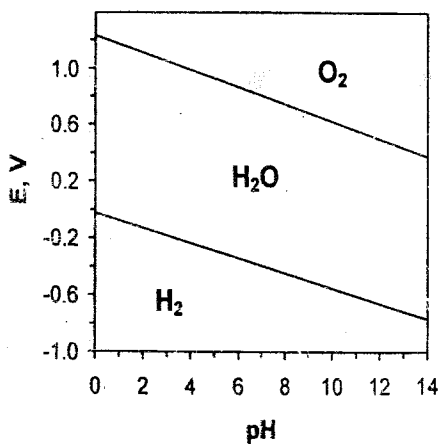
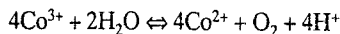
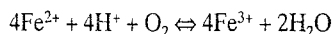


FIGURA 5.1. Diagrama $E = f(\text{pH})$ para los sistemas del agua.

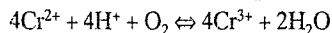
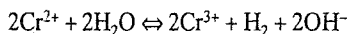
Si el potencial de un sistema redox para un determinado pH, por ejemplo el del sistema $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ ($E^0 = 1.81 \text{ V}$), es superior al del sistema $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, la especie oxidada del sistema anterior será inestable en medio acuoso. Así, el Co^{3+} se reduce a Co^{2+} según la reacción:



Si el potencial del sistema considerado es superior al del sistema $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$, e inferior al del sistema $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, será entonces posible la oxidación de la forma reducida del sistema en cuestión por el O_2 disuelto. Por ejemplo:



Por último, cuando el potencial del sistema considerado sea inferior al del sistema $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$, entonces es posible la oxidación de la forma reducida del sistema en cuestión tanto por el disolvente agua como por el O_2 disuelto o ambiental. Por ejemplo:



Ahora bien, la mayoría de las reacciones en las que interviene el H_2O son cinéticamente lentas, por lo que muchas veces las previsiones termodinámicas no se cumplen y pueden existir en disolución acuosa especies termodinámicamente inestables, como MnO_4^- o $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Por el contrario, las reacciones de oxidación por el O_2 son normalmente más rápidas.

5.6. Volumetrías redox

Si una reacción redox se quiere utilizar para una volumetría debe cumplir los mismos requisitos que se han visto en los anteriores métodos de valoración. La reacción debe ser rápida, completa, estequiométrica y debe disponerse de un medio para detectar el punto final. Muchas especies inorgánicas existen en más de un estado de

oxidación estable, y con frecuencia pueden ser determinadas mediante una valoración redox. Asimismo, ciertos grupos funcionales orgánicos son oxidados o reducidos de forma cuantitativa y pueden, por consiguiente, ser analizados por un procedimiento volumétrico redox.

5.6.1. Curva de valoración

Una curva de valoración redox describirá el cambio en la concentración de la especie de interés en función del volumen de valorante. Puesto que el potencial está relacionado con la concentración mediante la ecuación de Nernst, una curva de valoración redox va a consistir en una representación del potencial frente a dicho volumen de valorante (el agente oxidante o reductor). Tómese la valoración de Fe(II) con Ce(IV) como ejemplo. Esta valoración se efectúa en disoluciones que contienen H⁺ en concentración igual o superior a 0.5 M para evitar las reacciones de hidrólisis del Ce(IV) y para que la velocidad de la reacción de valoración sea suficientemente rápida. Supóngase que dicha valoración se lleva a cabo en un medio 1 F de H₂SO₄. Se dispone de los valores de los potenciales formales de ambas semirreacciones en dicho medio:



La constante de equilibrio de la reacción de valoración:



es, por tanto:

$$\begin{aligned} \log K &= \frac{n (E^0_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} - E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}})}{0.059} = \\ &= \frac{1 (1.44 - 0.68)}{0.059} = 12.9 \end{aligned} \quad [5.40]$$

con lo que puede decirse que la reacción es completa. Supóngase la valoración de 25.0 ml de

Fe(II) 0.100 M con Ce(IV) 0.100 M en el medio sulfúrico anterior. El electrodo indicador será un electrodo de Pt y supóngase que el electrodo de referencia es el electrodo normal de hidrógeno (ENH).

Al comienzo de la valoración (x = 0) en disolución sólo hay Fe(II) y no puede aplicarse la ecuación de Nernst, por lo que el potencial inicial no puede calcularse.

Antes de llegar al punto de equivalencia (x < 1), la adición del valorante Ce(IV) da lugar a que se forme una cantidad estequiométrica de Fe(III) y de Ce(III). Cuando el sistema alcanza el equilibrio, el potencial viene dado por:

$$\begin{aligned} E_{\text{Pt}} &= E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \\ &= E^0_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} + 0.059 \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} \end{aligned} \quad [5.41]$$

Esta relación puede usarse para calcular el potencial en cualquier punto durante la valoración o para cualquier punto después de sobrepasado el punto estequiométrico. Dado el elevado valor de la constante de equilibrio, la concentración de Ce(IV) es muy pequeña en comparación con la de Ce(III) y por esta razón es mucho más sencillo calcular el potencial, cuando x < 1, a partir de la relación Fe(III)/Fe(II). Así, por ejemplo, teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción, cuando se ha añadido 1.0 ml de valorante (0.100 milimoles de Ce(IV)), quedan en el equilibrio 0.100 milimoles de Fe(III) y de Ce(III) y 2.400 milimoles de Fe(II) (2.500 iniciales menos 0.100 que han reaccionado), en un volumen total de 26.0 ml. Por consiguiente, las concentraciones de Fe(III) y de Fe(II) son:

$$\begin{aligned} [\text{Fe}^{3+}] &= \frac{0.100 \text{ mmol}}{26.0 \text{ ml}} = 3.9 \times 10^{-3} \text{ M} \\ [\text{Fe}^{2+}] &= \frac{2.400 \text{ mmol}}{26.0 \text{ ml}} = 9.2 \times 10^{-2} \text{ M} \end{aligned} \quad [5.42]$$

Sustituyendo:

$$E_{\text{pt}} = 0.68 + 0.059 \log \frac{3.9 \times 10^{-3}}{9.2 \times 10^{-2}} = 0.60 \text{ V} \quad [5.43]$$

En el punto de semivaloración ($x = 0.5$), cuando se han añadido 12.5 ml de Ce(IV), es evidente que $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}]$ y, por tanto, $E = E^0 = 0.68 \text{ V}$.

En el punto de equivalencia ($x = 1$), es decir cuando se añaden 25.0 ml de Ce(IV), las concentraciones de los productos Fe(III) y Ce(III) son iguales entre sí. Asimismo, las pequeñas concentraciones de Ce(IV) y de Fe(II) en equilibrio con las anteriores, son también iguales entre sí. Por tanto, el potencial en este punto vendrá dado por:

$$E_{\text{p.e.}} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 + 0.059 \log \frac{[\text{Ce}^{4+}]_{\text{p.e.}}}{[\text{Ce}^{3+}]_{\text{p.e.}}} \quad [5.44]$$

$$E_{\text{p.e.}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{p.e.}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{p.e.}}} \quad [5.45]$$

Si se suman estas expresiones y se sustituyen $[\text{Ce}^{4+}]$ y $[\text{Ce}^{3+}]$ por $[\text{Fe}^{2+}]$ y $[\text{Fe}^{3+}]$, respectivamente, resulta:

$$2E_{\text{p.e.}} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 + E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} + 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad [5.46]$$

por lo que:

$$2E_{\text{p.e.}} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 + E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 \Rightarrow E_{\text{p.e.}} = \frac{1.44 + 0.68}{2} = 1.06 \text{ V} \quad [5.47]$$

Por encima del punto de equivalencia ($x > 1$), los puntos de la curva de valoración se determinan más fácilmente a partir de la ecuación de Nernst para el par Ce(IV)/Ce(III). En estos pun-

tos hay presentes 2.500 milimoles de Ce(III), cantidad formada por oxidación de 2.500 milimoles de Fe(II). La adición de Ce(IV) después del punto de equivalencia simplemente introduce Ce(IV) sin reaccionar en exceso. Por ejemplo, después de la adición de 26.0 ml de valorante, la disolución contiene 2.500 milimoles de Ce(III) y 0.100 milimoles de Ce(IV). Sus concentraciones son:

$$[\text{Ce}^{3+}] = \frac{2.500 \text{ mmol}}{51.0 \text{ ml}} = 4.9 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{Ce}^{4+}] = \frac{0.100 \text{ mmol}}{51.0 \text{ ml}} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ M} \quad [5.48]$$

luego:

$$E = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 + 0.059 \log \frac{2.0 \times 10^{-3}}{4.9 \times 10^{-2}} = 1.36 \text{ V} \quad [5.49]$$

Por último, cuando se han añadido 40.0 ml de Ce(IV), la disolución contiene un exceso de 1.5 mmol de valorante, en un volumen final de 65.0 ml, por tanto:

$$[\text{Ce}^{3+}] = \frac{2.500 \text{ mmol}}{65.0 \text{ ml}} = 3.9 \times 10^{-2} \text{ M} \quad [5.50]$$

$$[\text{Ce}^{4+}] = \frac{1.500 \text{ mmol}}{65.0 \text{ ml}} = 2.3 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$E = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^0 + 0.059 \log \frac{2.3 \times 10^{-2}}{3.9 \times 10^{-2}} = 1.43 \text{ V} \quad [5.51]$$

En la figura 5.2 se representa la curva de valoración obtenida de este modo, incluyéndose otros puntos adicionales. Puede observarse cómo su aspecto es similar al de las curvas de valoración ácido-base, de precipitación o de formación de complejos ya vistas. Nótese que en las proximidades del punto de equivalencia el potencial cambia bruscamente. Si en lugar de emplear el ENH como electrodo de referencia se hubiera utilizado algún otro, la curva entera se desplazaría

dependiendo de la relación de este electrodo con respecto al ENH. Por ejemplo, en la figura 5.2 se muestra dicho desplazamiento de la curva cuando el electrodo de referencia es el de calomelanos saturado (ECS), cuyo potencial es de 0.242 V.

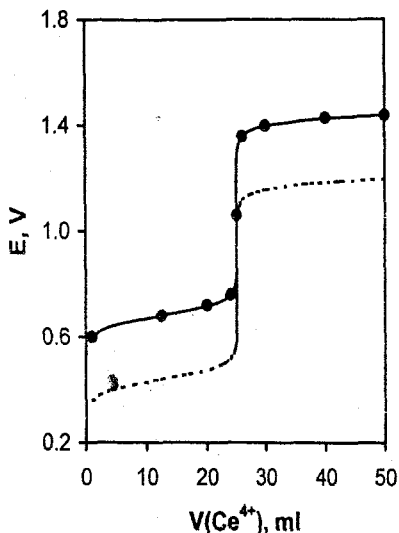
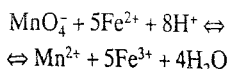
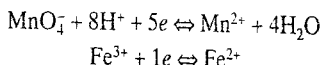


FIGURA 5.2. Curva de valoración de 25.0 ml de Fe(II) 0.1 M con Ce(IV) 0.100 M en medio H₂SO₄ 1M. Potenciales respecto a: (—) ENH; (- -) ECS.

El cálculo del potencial en el punto de equivalencia para una reacción redox más compleja que la comentada en este apartado se realiza siguiendo un planteamiento análogo al mostrado para la reacción entre Fe(II) y Ce(IV). Sea, por ejemplo, la reacción:



Las semirreacciones son:



En el punto de equivalencia:

$$[\text{Fe}^{2+}] = 5[\text{MnO}_4^-] \quad \text{y} \quad [\text{Fe}^{3+}] = 5[\text{Mn}^{2+}] \quad (5.52)$$

y el potencial en ese punto viene dado por las expresiones:

$$E_{p.e.} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \quad (5.53)$$

$$E_{p.e.} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (5.54)$$

multiplicando por 5 la ecuación [5.53] y sumando ambas expresiones, se tiene:

$$\begin{aligned} 6E_{p.e.} &= 5E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + \\ &+ 0.059 \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8 [\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Mn}^{2+}][\text{Fe}^{2+}]} \quad (5.55) \end{aligned}$$

Sustituyendo [Fe²⁺] y [Fe³⁺] por sus expresiones en función de [MnO₄⁻] y [Mn²⁺] queda:

$$\begin{aligned} E_{p.e.} &= \frac{5E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0}{6} + \\ &+ \frac{0.059}{6} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8 5[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Mn}^{2+}] 5[\text{MnO}_4^-]} = \\ &= \frac{5E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0}{6} + \frac{0.059}{6} \log [\text{H}^+]^8 \quad (5.56) \end{aligned}$$

Puede apreciarse cómo ahora el potencial del punto de equivalencia es dependiente de la acidez de la disolución. Para cualquier reacción redox en la que la estequiometría no sea 1:1, la ecuación que define el potencial del punto de equivalencia dependerá de la concentración de uno de los reactivos.

5.6.2. Factibilidad de las valoraciones

Un factor importante que determina el éxito de una valoración redox es la diferencia entre los potenciales de los sistemas valorante y valorado. La pregunta fundamental es: ¿cuál es la mínima diferencia permisible entre los potenciales de dichos sistemas para obtener una curva de valoración bien definida? La figura 5.3 muestra las curvas de valoración teóricas que se obtienen cuando se emplea Ce(IV) para valorar agentes reductores de diversa fuerza, suponiendo que tanto éstos como el valorante están en concentración inicial 0.100 M y que se valoran 50.0 ml de reductor.

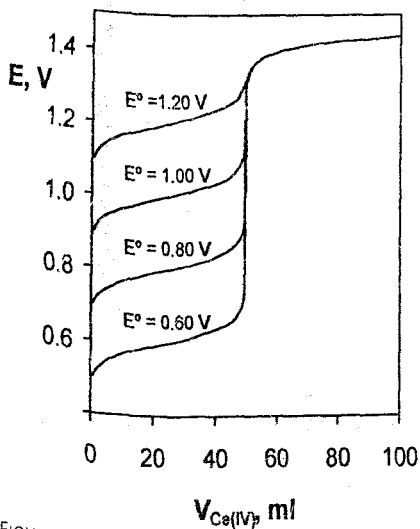


FIGURA 5.3. Curvas de valoración de 50.0 ml de distintos reductores 0.1 M ($n = 1e$) con Ce(IV) 0.100 M en medio H_2SO_4 1 M.

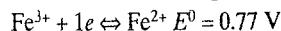
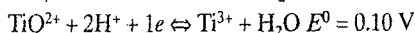
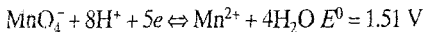
Puede deducirse que el tamaño del salto de potencial en el punto de equivalencia de una valoración es proporcional a la diferencia entre el potencial formal del par Ce(IV)/Ce(III) y el potencial normal o formal de la sustancia que se valora. Si se valora una especie con un E^0 de 0.60 V, el potencial salta unos 500 mV cerca del pun-

to de equivalencia. En el caso de una sustancia cuyo par redox tenga un E^0 de 1.00 V, el potencial cambia sólo alrededor de 150 mV cerca del punto de equivalencia, y para un E^0 de 1.20 V, no habrá una parte muy inclinada en la curva de valoración.

Como siempre, cuando el salto que presenta una curva de valoración es grande y bien definido, se puede prever que el punto de equivalencia podrá determinarse fácilmente. En general, se suele admitir que una valoración redox se puede realizar con éxito si la diferencia entre los potenciales de los sistemas valorante y valorado es mayor o igual a 0.20 V. En el caso de valores entre 0.20 y 0.40 V, es preferible seguir el curso de una valoración redox por técnicas potenciométricas. Cuando la diferencia entre los potenciales es mayor de 0.40 V aproximadamente, tanto los métodos instrumentales como el uso de indicadores redox visuales darán buenos resultados para la detección del punto final.

5.6.3. Valoraciones diferenciales

En caso de que en la disolución haya presentes más de un agente reductor (u oxidante), se obtendrá un salto en la curva de valoración para cada uno de ellos siempre y cuando los potenciales de las especies se diferencien en al menos 0.2 V. A modo de ejemplo puede citarse la curva de valoración diferencial de Ti(III) y de Fe(II) empleando MnO_4^- como valorante en medio ácido. Las semirreacciones involucradas son:



Puesto que el Ti(III) es el agente reductor más fuerte, será el que reaccione primero con el MnO_4^- . Después del Ti(III) se valorará el Fe(II). En la figura 5.4 se muestra la curva de valoración teórica que se obtendría. El hecho de que los dos saltos estén tan claramente definidos es debido a la diferencia entre sus respectivos

potenciales, que, como se dijo anteriormente, debe ser como mínimo de 0.2 V. Si el potencial de reducción de la semicélula Ti(IV)/Ti(III) fuera más positivo se obtendría un salto más pequeño. Para ilustrar este hecho, en la figura 5.4 se muestran una serie de líneas a trazos que representan un aumento positivo sucesivo en el valor del potencial de reducción de la especie que se valora primero. Cuando este potencial se hace igual al potencial de reducción del segundo componente tan sólo se obtiene un salto en la valoración. El punto final correspondería, por lo tanto, a la valoración conjunta de ambas especies.

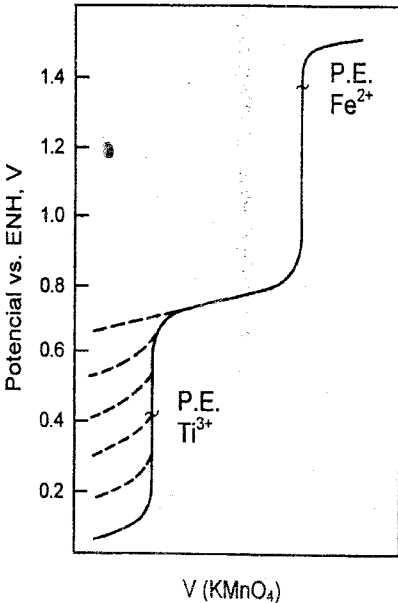


FIGURA 5.4. Curva de valoración diferencial de una mezcla de Ti(III) y Fe(II) con MnO_4^- .

5.6.4. Detección del punto final

Pueden distinguirse dos modos de detección del punto final en este tipo de valoraciones: por *potenciometría* y empleando *indicadores redox coloreados*.

A) *Potenciometría*

Como ya se ha comentado, una valoración redox, como puede ser la de Fe(II) con Ce(IV), puede seguirse registrando el potencial de un electrodo indicador adecuado (frente a un electrodo de referencia) en función del volumen de valorante añadido. Se obtiene una curva de valoración como la mostrada en la figura 5.2 y se selecciona el punto final buscando el punto de máxima pendiente, que puede hacerse utilizando las representaciones $\Delta E/\Delta V = f$ (volumen medio) (primera derivada) o $\Delta^2 E/\Delta V^2 = f(V)$ (segunda derivada). El empleo de la potenciometría para detectar el punto final de una valoración redox no precisa conocer el valor del potencial en el punto de equivalencia, puesto que es el cambio brusco de potencial lo que permite conocer el número de mililitros de valorante requeridos para alcanzar dicho punto de equivalencia.

Las valoraciones potenciométricas, que así se llaman todas aquellas valoraciones que se siguen por medida del potencial de un electrodo indicador en función del volumen de valorante, pueden ser empleadas para una gran variedad de reacciones de oxidación-reducción orgánicas e inorgánicas. En algunos casos, la instrumentación está diseñada para seguir las valoraciones de un modo automático, en las cuales la curva de valoración, o su primera o segunda derivada se representan automáticamente en un registrador.

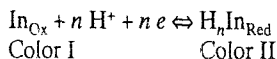
Los electrodos indicadores constituidos por metales nobles (Au y Pt) se utilizan fundamentalmente para detectar cambios de potencial de sistemas donde tanto la forma oxidada como la forma reducida están en disolución (Pingarrón y Sánchez Batanero, 1999).

B) *Indicadores redox coloreados*

Un indicador de este tipo puede definirse como una sustancia que, añadida a la disolución, puede experimentar una reacción de oxidación-reducción, y cuyas formas oxidada y reducida

poseen diferente color. La principal excepción es el almidón, que forma un complejo azul con I_3^- , y se utiliza frecuentemente como indicador en los métodos yodométricos. Un indicador visual redox debe poseer las siguientes propiedades: a) debe cambiar de color en el potencial del punto de equivalencia para la valoración; b) el cambio de color debe ser brusco e involucrar colores intensos y con contraste; c) debe ser soluble, estable y sufrir cambios reversibles.

Una semirreacción para un proceso indicador que conduce a un cambio de color puede escribirse como:



La ecuación de Nernst para la semirreacción del indicador es:

$$E = E^0_{\text{In}_{\text{Ox}}/\text{H}_n \text{In}_{\text{Red}}} + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{In}_{\text{Ox}}] [\text{H}^+]^n}{[\text{H}_n \text{In}_{\text{Red}}]} \quad [5.54]$$

Como en el caso de los indicadores ácido-base o metalocrómicos, un color se verá predominante cuando la concentración de esa forma coloreada sea aproximadamente diez veces la concentración de la otra forma coloreada. Así, para ver el color I se tendrá que cumplir:

$$\frac{[\text{In}_{\text{Ox}}]}{[\text{H}_n \text{In}_{\text{Red}}]} \geq \frac{10}{1} \quad [5.55]$$

y para ver el color II:

$$\frac{[\text{In}_{\text{Ox}}]}{[\text{H}_n \text{In}_{\text{Red}}]} \leq \frac{1}{10} \quad [5.56]$$

Sustituyendo en la ecuación de Nernst, puede concluirse que se verá el color I cuando:

$$E = E^0_{\text{In}_{\text{Ox}}/\text{H}_n \text{In}_{\text{Red}}} + \frac{0.059}{n} \log \left([\text{H}^+]^n \cdot 10 \right) \quad [5.57]$$

y en cambio se observará el color II cuando:

$$E = E^0_{\text{In}_{\text{Ox}}/\text{H}_n \text{In}_{\text{Red}}} + \frac{0.059}{n} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^n}{10} \right) \quad [5.58]$$

Para el indicador en el que los H^+ no estén involucrados, o bien si $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$, la expresión se simplifica a:

$$E = E^0_{\text{In}_{\text{Ox}}/\text{In}_{\text{Red}}} \pm \frac{0.059}{n} \quad [5.59]$$

Con valores intermedios del potencial el indicador aparecerá como una mezcla de los dos colores I y II. Así, un indicador redox requiere un cambio de potencial de $2 \times (0.059/n) \text{ V}$, o un máximo de 0.12 V (cuando $n = 1$), para cambiar de una forma de color a otra.

Por consiguiente, es posible, si se conoce el valor de n , predecir el margen de potencial en el cual el indicador cambia de color. Para escoger un indicador para una valoración determinada se tomará aquel que tenga un E^0 lo más cercano posible al potencial del punto de equivalencia de la valoración. En el Apéndice 11 se recogen algunos indicadores redox de uso común, sus potenciales normales y los colores de las correspondientes formas oxidada y reducida. Como ya se mencionó, en la mayoría de las reacciones de los indicadores redox intervienen los H^+ y, por ello, los potenciales a los cuales estos indicadores cambian de color dependen del pH.

Como ejemplo, un indicador apropiado para detectar el punto final de la valoración de Fe(II) con Ce(IV) , cuyo potencial en el punto de equivalencia era 1.06 V , (véase apartado 5.6.1), es el complejo ferroso de la 1,10-fenantrolina que tiene un E^0 de 1.14 V . En dicha valoración el indicador está inicialmente en su forma reducida roja. El punto final se indica por el cambio súbito al color azul pálido de la forma oxidada.

En las valoraciones diferenciales, si la diferencia de potencial entre los dos saltos es igual o mayor a 0.4 V , es posible utilizar indicadores para detectar ambos puntos finales. La mayor

dificultad estriba en escoger indicadores cuyos colores no interfieran el uno con el otro. Si la diferencia entre los potenciales es menor de 0.4 V, debe utilizarse la potenciometría.

5.6.5. Oxidantes y reductores empleados como valorantes en Química analítica

Para que una especie a valorar con un oxidante pueda ser valorada de un modo cuantitativo, es necesario, en primer lugar, que dicha especie esté presente cuantitativamente en su forma reducida. Análogamente, la especie debe estar presente cuantitativamente en su estado de oxidación superior si se va a valorar con un agente reductor. Por consiguiente, la mayoría de los procesos para muestras inorgánicas basados en una valoración redox requieren, como etapa preliminar, el ajuste del estado de oxidación de la muestra. Este cambio o ajuste debe llevarse a cabo de forma cuantitativa y los reactivos o las condiciones utilizadas para ello no deben interferir en la valoración. Asimismo, muchos grupos funcionales orgánicos también pueden ser valorados con agentes oxidantes o reductores. Normalmente, no es necesario un pretratamiento conducente a un estado de oxidación ajustado para este tipo de determinaciones.

La frecuencia con que se suelen aplicar valorantes reductores es mucho menor que las aplicaciones de los valorantes oxidantes y la razón de esta diferencia se debe a su estabilidad. Prácticamente todos los agentes reductores de utilidad están expuestos a su oxidación por el O_2 del aire; cuanto mejor es el reductor más favorable es la reacción con O_2 . Este problema puede resolverse normalizando el valorante con frecuencia y, para los casos más difíciles, el valorante puede ser protegido del oxígeno guardándolo en atmósfera de N_2 .

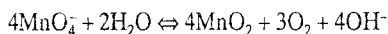
A) Valorantes oxidantes

En el Apéndice 12 se recogen los agentes oxidantes que se emplean con mayor frecuencia

para aplicaciones analíticas. Se indica los que son patrones tipo primario y que, por tanto, pueden utilizarse para la preparación de valorantes oxidantes patrones y para la normalización de disoluciones de valorantes reductores.

Permanganato potásico. El $KMnO_4$ es un oxidante poderoso de gran versatilidad. Sus aplicaciones dependen de si se utiliza en medio ácido, neutro o alcalino, donde posee distinto poder oxidante. Otra de las razones para su extendida utilización es que actúa como autoindicador, puesto que el primer exceso de MnO_4^- pasado el punto de equivalencia produce una coloración rosada fácil de distinguir.

Como desventajas más importantes de su empleo como valorante pueden citarse que no se trata de un patrón tipo primario y que la preparación de la disolución causará siempre la formación de MnO_2 sólido, debido a la reacción termodinámicamente espontánea:



si bien, afortunadamente, la velocidad de esta reacción es bastante lenta. Por lo tanto, el valorante debe ser filtrado antes de ser utilizado y también después de largos períodos de almacenamiento. El almacenamiento debe hacerse en frascos oscuros puesto que la luz cataliza la formación de MnO_2 . Por estas razones, la disolución de $KMnO_4$ debe ser normalizada con frecuencia. El ácido oxálico dihidratado, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, el oxalato sódico, $Na_2C_2O_4$, o el As_2O_3 se usan normalmente para dicha normalización.

En el Apéndice 12 se recogen también algunas de las aplicaciones más importantes del $KMnO_4$ como valorante. Probablemente, las más útiles son las determinaciones de Fe, Mn, peróxidos e iones metálicos a través de la formación de oxalatos.

Cerio (IV). El Ce(IV) se usa más frecuentemente en forma de su sal como sulfato en medio H_2SO_4 . Los mejores resultados se obtienen cuando la concentración del ácido es 0.5 M o mayor. El Ce(IV) no puede utilizarse en medio básico debido a que precipita el hidróxido. Aunque las

disoluciones de Ce(IV) son intensamente amarillas, no suele emplearse como autoindicador, utilizándose indicadores redox coloreados o una técnica potenciométrica.

Se dispone de un patrón primario para la preparación de disoluciones de Ce(IV) (véase Apéndice 12). Éstas se utilizan en medio H_2SO_4 , siendo estables casi indefinidamente, independientemente de la concentración de ácido empleada. Otra ventaja es que la reacción de oxidación-reducción involucra la formación de un único producto, el Ce(III), que es incoloro. Por otro lado, las disoluciones de sulfato de cerio pueden normalizarse con As_2O_3 (empleando OsO_4 como catalizador), con $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ y con Fe puro (disuelto y ajustado su estado a Fe(II)).

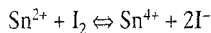
Dicromato potásico. El $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ es un oxidante más débil que el KMnO_4 o el Ce(IV). Sin embargo, es una sustancia patrón tipo primario adecuada para la preparación directa de disoluciones, por pesada de dicho patrón. El dicromato potásico es muy soluble en agua y las disoluciones resultantes son estables a la luz, a la mayor parte de la materia orgánica y al ion Cl^- . Se utiliza siempre en disoluciones ácidas (véase Apéndice 12). Su principal desventaja es que tanto el reactivo $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, como el producto Cr^{3+} son fuertemente coloreados, naranja y verde, respectivamente.

Bromato potásico y yodato potásico. Ambas sales son patrones tipo primario y oxidantes más fuertes que el yodo. Son estables frente a la materia orgánica y sus disoluciones son indefinidamente estables. Entre las aplicaciones del bromato potásico (véase Apéndice 12) destaca la determinación de algunos compuestos orgánicos, como el fenol, que son susceptibles de bromación en sus anillos aromáticos. Asimismo, también se emplea para la determinación indirecta de iones metálicos previa precipitación de sus oxinatos. En cuanto al yodato, puede destacarse la determinación de antimonio por valoración en medio HCl 3F.

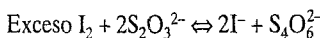
Sistema del yodo. La semirreacción correspondiente al par reversible I_2/I^- es muy empleada en análisis. El potencial de reducción de este

sistema (véase Apéndice 12) es bastante menor que el de cualquiera de los agentes oxidantes mencionados anteriormente. No obstante, el I_2 es un agente oxidante lo bastante fuerte como para reaccionar con reductores fuertes o moderadamente fuertes. Por otra parte, el I^- reducirá a ciertos oxidantes fuertes. Según ello, se ha ideado una clasificación de los métodos redox en los que se utiliza esta semirreacción:

- a) **Valoración directa (yodimetría).** El I_2 se usa como valorante directo de agentes reductores. Por ejemplo:

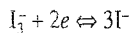


- b) **Valoración por retroceso (yodimetría).** El I_2 se añade en exceso a una muestra reductora y se valora la parte sin reaccionar por retroceso con una disolución de tiosulfato sódico:



- c) **Valoración indirecta (yodimetría)** (véase apartado 5.6.5B).

Se hace reaccionar la muestra oxidante con yoduro y se valora el yodo resultante con tiosulfato. En esta disolución, el yodo está presente en forma de ion I_3^- y la semirreacción correctamente escrita es:

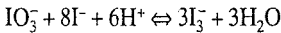


aunque a veces, por conveniencia, se escriba I_2 .

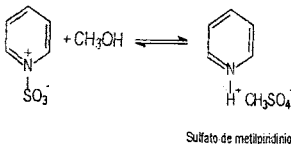
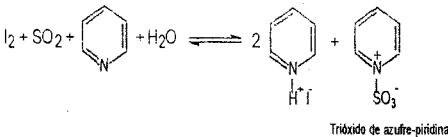
Si bien el par I_2/I^- no involucra los H^+ , su utilidad depende del pH. Por encima de pH 8, el I_2 dismuta lentamente a I^- y IO_3^- , mientras que en disolución ácida, el ion I^- es lentamente oxidado por el O_2 a I_2 . Por otro lado, el I_2 es lo bastante volátil como para que pueda haber pérdidas apreciables por evaporación. Además, su solubilidad como tal I_2 sólido es baja, aunque ésta aumenta considerablemente en presencia de I^- en exceso debido a la formación de ion I_3^- .

Una disolución de I₂ diluida es amarilla pálida y, con la práctica, la aparición de este color, cuando se añade el primer exceso de I₂, puede utilizarse como indicación del punto final de la valoración. Sin embargo, el almidón sufre una reacción con I₂ para producir un complejo azul intensamente coloreado. Este color se detecta con facilidad incluso a muy bajos niveles de concentración (2 × 10⁻⁷ M), por lo que el indicador de almidón suele ser el preferido en la práctica.

Al igual que en los casos anteriores, en el Apéndice 12 se recogen las aplicaciones yodimétricas y yodométricas más usuales. Los agentes reductores más fuertes pueden ser valorados en medio ácido, mientras que los demás son valorados en disolución neutra o ligeramente alcalina. Si bien el I₂ puede prepararse como un patrón tipo primario (pesando yodo sólido puro y seco), la incomodidad que ello supone, debido a la tendencia a la sublimación de dicha especie, hace que en la práctica se prepare una disolución de I₃⁻ de concentración aproximada y que luego se normalice frente a óxido arsenioso puro o frente a una disolución de Na₂S₂O₃, que ha sido previamente normalizada frente a I₂ producido por la reacción:



Valoración de Karl-Fischer. El reactivo Karl-Fischer es un valorante extremadamente útil para el análisis de pequeñas cantidades de agua. Este reactivo es una mezcla de yodo y dióxido de azufre disueltos en una mezcla piridina-metanol. La reacción con el agua tiene lugar de la siguiente forma:



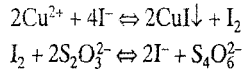
La oxidación del SO₂ por el I₂ tiene lugar en la primera etapa sólo en presencia de agua para dar como producto el tríoxido de azufre-piridina, el cual sufre una reacción posterior con metanol para formar sulfato de metilpiridinio (etapa 2). Por consiguiente, la estequiometría de reacción es de una molécula de I₂ por cada molécula de H₂O.

El reactivo de Karl-Fischer reacciona rápidamente con agua y puede emplearse en un procedimiento directo de valoración. Puesto que el primer exceso de I₂ proporciona un color amarillento a la disolución, el valorante puede usarse como autoindicador. Sin embargo, esta detección de punto final es difícil y se suele emplear una detección instrumental mediante una técnica amperométrica.

B) Valorantes reductores

Los reductores utilizados más frecuentemente como valorantes están recogidos en el Apéndice 12. Los que están señalados como patrones primarios pueden usarse para preparar disoluciones patrón del agente reductor o para la normalización de los valorantes oxidantes.

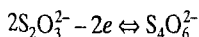
Yodometría. Como ya se ha comentado anteriormente, en estas determinaciones el oxidante se trata con un gran exceso de ion I⁻ en medio ácido o neutro. El oxidante es cuantitativamente reducido liberando una cantidad equivalente de I₂, la cual es valorada con una disolución patrón de Na₂S₂O₃. Por ejemplo:



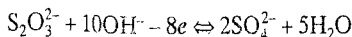
Una relación de oxidantes que pueden ser determinados de esta manera aparece en el Apéndice 12. Normalmente se emplea almidón como indicador. Sin embargo, antes de ser añadido se procede a valorar el I₂ con S₂O₃²⁻ hasta que la coloración marrón cambie a una coloración amarilla. En este punto, una pequeña cantidad de I₂ queda libre cuando se añade el almi-

dón y la posterior adición de más tiosulfato da lugar a que se observe un cambio de color de azul a incoloro.

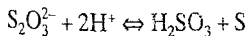
En yodometría es importante considerar la estequiometría de la reacción $I_2 \cdot S_2O_3^{2-}$ y el manejo de la disolución de tiosulfato. La estequiometría está basada en la conversión de $S_2O_3^{2-}$ a $S_4O_6^{2-}$ de acuerdo con la reacción:



suponiendo que la disolución, durante la valoración de I_2 , sea neutra o débilmente ácida. Si la disolución es demasiado básica, se formará algo de SO_4^{2-} :

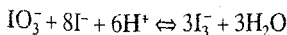


En disolución ácida, se produce una descomposición mediante la reacción:



y aunque el H_2SO_3 reacciona con el I_2 , la estequiometría es diferente en comparación con la reacción con tiosulfato.

El $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ no se emplea como patrón primario y las disoluciones de la sal deben ser normalizadas, lo que se lleva a cabo usualmente con KIO_3 . Se pesa cuidadosamente una cantidad de yodato, se disuelve en agua, se acidifica con H_2SO_4 y se añade un exceso de KI. La reacción:



da lugar a una cantidad estequiométrica de I_3^- liberada que se valora entonces con la disolución de tiosulfato usando almidón como indicador.

Otros valorantes reductores. El Ti(III), el Cr(II) y el Sn(II) son agentes reductores poderosos que pueden ser utilizados como valorantes. Sin embargo, existen problemas para su uso experimental debido a que reaccionan fácilmente con O_2 . Por esta razón, a menudo se preparan justo antes de ser usados y no se emplean estos valorantes excepto en circunstancias especiales.

Un agente reductor que se usa muy frecuentemente es el Fe(II). Normalmente se añade una alícuota de esta disolución a la especie oxidante que se desea determinar y el Fe(II) que queda sin reaccionar se valora con una disolución oxidante patrón. Como valorante, el Fe(II) se utiliza para determinar el exceso de dicromato sobrante en la oxidación de la materia orgánica del agua, en el método de análisis de aguas que mide la DQO (demanda química de oxígeno).

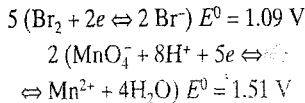
5.7. Ejemplos resueltos

Cálculos en el equilibrio

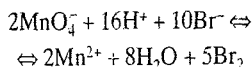
Ejemplo 5.1. Calcular entre qué valores límite de pH es posible oxidar cuantitativamente Br^- , en presencia de Cl^- con $KMnO_4$, para concentraciones iniciales de los halogenuros 0.01 M y de permanganato 0.1 M. Suponer que a esos niveles de concentración las especies moleculares no alcanzan el nivel de saturación y considerar que la reacción es cuantitativa si se produce en una extensión del 99.9%.

Solución:

Las semirreacciones implicadas y sus correspondientes potenciales normales son:



La reacción redox que se produce es por tanto:



Para que el Br^- se oxide cuantitativamente según el criterio utilizado:

$$[Br^-]_{eq} = [Br^-]_{inicial} 10^{-3} = 10^{-3} \times 0.01 = 10^{-5} \text{ M}$$

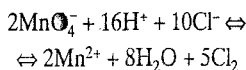
y

$$[\text{Br}_2]_{\text{eq}} = \frac{[\text{Br}^-]_{\text{oxidado}}}{2} = \frac{[\text{Br}^-]_{\text{inicial}} - [\text{Br}^-]_{\text{eq}}}{2} = \frac{0.01 - 10^{-5}}{2} = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

El potencial de equilibrio será:

$$E_{\text{eq}} = E^0_{\text{Br}_2/\text{Br}^-} + \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{[\text{Br}_2]_{\text{eq}}}{[\text{Br}^-]_{\text{eq}}^2} \right) = 1.09 + \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{5 \times 10^{-3}}{(10^{-3})^2} \right) = 1.32 \text{ V}$$

Análogamente, la reacción de oxidación del Cl^- será:



Para que no se oxide el Cl^- se tendrá que cumplir que:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{eq}} = 0.999 [\text{Cl}^-]_{\text{inicial}} = 0.999 \times 0.01 = 9.99 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{Cl}_2]_{\text{eq}} = \frac{[\text{Cl}^-]_{\text{oxidado}}}{2} = \frac{[\text{Cl}^-]_{\text{inicial}} - [\text{Cl}^-]_{\text{eq}}}{2} = \frac{0.01 - 9.99 \times 10^{-3}}{2} = 5 \times 10^{-6} \text{ M}$$

y el potencial de equilibrio:

$$E_{\text{eq}} = E^0_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-} + \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{[\text{Cl}_2]_{\text{eq}}}{[\text{Cl}^-]_{\text{eq}}^2} \right) = 1.40 + \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{5 \times 10^{-6}}{(9.99 \times 10^{-3})^2} \right) = 1.36 \text{ V}$$

Por consiguiente puede deducirse que si el potencial del par $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ es menor de 1.32 V

no se producirá la oxidación cuantitativa del Br^- , mientras que si dicho potencial es mayor de 1.36 V se producirá también la oxidación del Cl^- .

Como el potencial del sistema del permanganato depende del pH, el intervalo apropiado se calculará a partir de los valores anteriores. Puesto que:

$$E_{\text{eq}} = E^0_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} + \frac{0.059}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)$$

debe calcularse $[\text{MnO}_4^-]_{\text{eq}}$ y $[\text{Mn}^{2+}]_{\text{eq}}$. Así:

$$[\text{MnO}_4^-]_{\text{eq}} = [\text{MnO}_4^-]_{\text{inicial}} - [\text{MnO}_4^-]_{\text{reaccionado}}$$

Como, según la reacción redox, 2 milimoles de MnO_4^- reaccionan con 10 milimoles de Br^- , para oxidar cuantitativamente 0.01 moles l^{-1} de Br^- se necesitarán 0.002 moles l^{-1} de MnO_4^- . Por lo tanto:

$$[\text{MnO}_4^-]_{\text{eq}} = 0.1 - 0.002 = 0.098 \text{ M}$$

Análogamente, se habrán formado los mismos milimoles de Mn^{2+} que se hayan gastado de MnO_4^- , luego:

$$[\text{Mn}^{2+}]_{\text{eq}} = 0.002 \text{ M}$$

Considerando también la presencia de Cl^- :

$$[\text{MnO}_4^-]_{\text{eq}} = 0.098 - 2 \times 10^{-6} \approx 0.098 \text{ M}$$

$$[\text{Mn}^{2+}]_{\text{eq}} = 0.002 + 2 \times 10^{-6} \text{ M} \approx 0.002 \text{ M}$$

A continuación, se sustituyen los valores de $[\text{MnO}_4^-]_{\text{eq}}$ y $[\text{Mn}^{2+}]_{\text{eq}}$ en la ecuación de Nernst, y se calculan los valores de $[\text{H}^+]$ necesarios para obtener un potencial de equilibrio de 1.32 y 1.36 V, respectivamente. De este modo, resulta:

Para $E_{\text{eq}} = 1.32 \text{ V}$, $[\text{H}^+] \approx 10^{-2.2} \text{ M}$; $\text{pH} = 2.2$

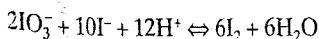
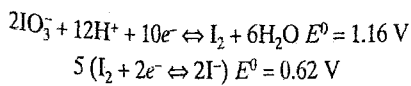
Para $E_{\text{eq}} = 1.36 \text{ V}$, $[\text{H}^+] \approx 10^{-1.8} \text{ M}$; $\text{pH} = 1.8$

Valores de pH menores de 1.8 permitirían también la oxidación de Cl^- a Cl_2 .

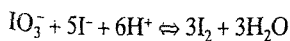
Ejemplo 5.2. Una disolución acuosa que contiene KIO_3 0.1 M y KI 0.1 M se acidifica con ácido fuerte hasta tener una concentración inicial de protones 0.2 M. a) ¿Qué reacción se produce? ¿Es cuantitativa dicha reacción? b) ¿Cuál es el pH final de la disolución? c) ¿Cuál es el potencial de equilibrio?

Solución:

Las semirreacciones y la reacción redox que se producen son:



o:



La constante de equilibrio es:

$$K_e = \frac{[\text{I}_2]^3}{[\text{IO}_3^-][\text{I}^-]^5[\text{H}^+]^6}$$

En el equilibrio los potenciales de ambas semirreacciones se igualan:

$$\begin{aligned} E_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2}^0 + \frac{0.059}{10} \log \left(\frac{[\text{IO}_3^-]^2 [\text{H}^+]^{12}}{[\text{I}_2]} \right) &= \\ = E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^0 + \frac{0.059}{10} \log \left(\frac{[\text{I}_2]^5}{[\text{I}^-]^{10}} \right) \end{aligned}$$

Por lo tanto:

$$\begin{aligned} 1.16 - 0.62 &= \frac{0.059}{10} \log \left(\frac{[\text{I}_2]^6}{[\text{IO}_3^-]^2 [\text{H}^+]^{12} [\text{I}^-]^{10}} \right) = \\ &= \frac{0.059}{10} \log K_e^2 \end{aligned}$$

Por lo que:

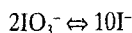
$$\log K_e^2 = \frac{10(1.16 - 0.62)}{0.059} = 91.5$$

y

$$K_e = 10^{45.8}$$

luego la reacción está totalmente desplazada hacia la derecha. Como, dadas las concentraciones iniciales y la estequiometría de la reacción, el I^- es el reactivo que está en defecto, la reacción se producirá hasta que prácticamente todo el I^- se haya consumido.

Para calcular las concentraciones en el equilibrio se tendrá:

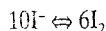


Como la concentración inicial de I^- es 0.1 M:

$$[\text{IO}_3^-]_{\text{consumido}} = \frac{2 \times 0.1}{10} = 0.02 \text{ M}$$

$$[\text{IO}_3^-]_{\text{eq}} = 0.1 - 0.02 = 0.08 \text{ M}$$

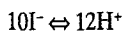
Por otro lado



luego:

$$[\text{I}_2]_{\text{producido}} = [\text{I}_2]_{\text{eq}} = \frac{6 \times 0.1}{10} = 0.06 \text{ M}$$

También se cumple:



por lo que:

$$[\text{H}^+]_{\text{consumido}} = \frac{12 \times 0.1}{10} = 0.12 \text{ M}$$

$$\text{y } [\text{H}^+]_{\text{eq}} = 0.2 - 0.12 = 0.08 \text{ M}$$

Finalmente:

$$\text{pH}_{\text{final}} = -\log 0.08 \text{ M} = 1.1$$

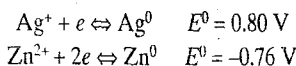
Una vez conocidas las concentraciones en el equilibrio, el potencial de equilibrio se calcula fácilmente, ya que:

$$\begin{aligned} E_{\text{eq}} &= E_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2} + \frac{0.059}{10} \log \left(\frac{[\text{IO}_3^-]^2 [\text{H}^+]^{12}}{[\text{I}_2]} \right) = \\ &= 1.16 + 0.0059 \log \left(\frac{0.08^2 \times 0.08^{12}}{0.06} \right) = 1.08 \text{ V} \end{aligned}$$

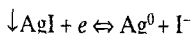
Ejemplo 5.3. A una disolución de Ag^+ se le añade I^- en exceso, precipitando cuantitativamente AgI y quedando en la disolución $[\text{I}^-] = 1 \text{ M}$. A continuación se introduce una barra de Zn metálico. Escribir ajustada la reacción que tiene lugar y calcular su constante de equilibrio. ¿Qué puede decirse acerca del poder oxidante o reductor del sistema de la plata en presencia de yoduro?

Solución:

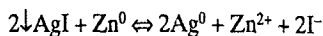
Los sistemas implicados son:



En presencia de yoduro, la semirreacción de la plata es:



produciéndose la reacción global:



La constante de equilibrio es:

$$K = [\text{Zn}^{2+}] [\text{I}^-]^2$$

Escribiendo las ecuaciones de Nernst para los dos sistemas:

$$E = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} + 0.059 \log [\text{Ag}^+]$$

$$E = E^0_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^0} + \frac{0.059}{2} \log [\text{Zn}^{2+}]$$

Teniendo en cuenta la expresión del producto de solubilidad del yoduro de plata: $K_s = [\text{Ag}^+][\text{I}^-]$ y sustituyendo, queda:

$$E = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} + 0.059 \log \frac{K_s}{[\text{I}^-]} =$$

$$E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} + 0.059 \times (-16.1) - 0.059 \log [\text{I}^-] = -0.15 - 0.059 \log [\text{I}^-]$$

Igualando los potenciales:

$$-0.15 - 0.059 \log [\text{I}^-] = -0.76 + \frac{0.059}{2} \log [\text{Zn}^{2+}]$$

De este modo:

$$-0.15 + 0.76 = \frac{0.059}{2} \log [\text{Zn}^{2+}] [\text{I}^-]$$

$$\log K = \frac{2 \times 0.61}{0.059} = 20.7; K = 10^{20.7}$$

Finalmente, hay que decir que en presencia de yoduro disminuye el potencial del sistema de la plata, haciéndose inferior a cero. Esto significa que la plata metálica aumenta su poder reductor, ya que el yoduro estabiliza la forma oxidada del sistema. Por otra parte, el poder oxidante del ion Ag^+ es mucho menor en presencia de dicha especie.

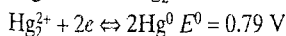
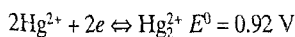
Dismutación

Ejemplo 5.4. Se tiene una disolución 0.01 M de Hg(I). Calcular: a) la constante de dismutación; b) la concentración mínima de Hg(II) que debe contener dicha disolución para que no comience a dismutar y c) el pH al que comenzaría a dismutar la disolución inicial de Hg(I).

Solución:

a) Cálculo de la constante de dismutación

Las semirreacciones implicadas son:

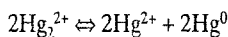


Luego:

$$E = E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}}^0 + \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{[\text{Hg}_2^{2+}]^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]^2} \right)$$

$$E = E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^0}^0 + \frac{0.059}{2} \log [\text{Hg}_2^{2+}]$$

La reacción de dismutación es:



cuya constante es:

$$K_d = \frac{[\text{Hg}^{2+}]^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]^2}$$

Igualando los potenciales redox y sustituyendo E^0 por sus respectivos valores se obtiene:

$$\begin{aligned} 0.79 - 0.92 &= \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{[\text{Hg}^{2+}]^2}{[\text{Hg}_2^{2+}]^2} \right) = \\ &= \frac{0.059}{2} \log K_d^2 = 0.059 \log K_d \end{aligned}$$

Por lo tanto:

$$\log K_d = \frac{0.79 - 0.92}{0.059} = -2.2 \quad ; \quad K_d = 10^{-2.2}$$

por lo que puede concluirse que la dismutación no está favorecida.

b) Concentración mínima de Hg(II) para que no dismute

Para que no tenga lugar la dismutación, tiene que ocurrir que:

$$E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}} \geq E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}^0}$$

Dado que:

$$K_d = 10^{-2.2} = \frac{[\text{Hg}^{2+}]}{[\text{Hg}_2^{2+}]}$$

en el equilibrio puede escribirse:

$$10^{-2.2} = \frac{[\text{Hg}^{2+}]}{0.01 - [\text{Hg}^{2+}]}$$

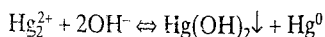
luego:

$$[\text{Hg}^{2+}] = 10^{-4.2} \text{ M}$$

Concentraciones superiores a ésta harán que no se produzca dismutación.

c) pH al que comienza a dismutar la disolución de Hg(I)

Cuando el pH de la disolución aumenta, la reacción de dismutación es:



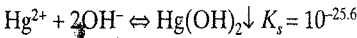
Con una constante:

$$K_d = \frac{1}{[\text{Hg}_2^{2+}][\text{OH}^-]^2} = \frac{1}{K_s(\text{Hg}_2(\text{OH})_2)} = \frac{1}{10^{-23.5}} = 10^{23.5} = \frac{1}{0.01[\text{OH}^-]^2}$$

Por lo tanto:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{10^{-21.5}} = 10^{-10.75} \text{ M} \quad ; \quad \text{pH} = 3.3$$

Por encima de dicho pH se estabilizará el Hg^{2+} , dando lugar a una disminución de $E_{\text{Hg(II)/Hg(I)}}$ que provoca la dismutación. A un resultado análogo se llegaría considerando la concentración mínima de Hg^{2+} calculada en el apartado b). En efecto, se conoce por las tablas que:



Por lo que:

$$10^{-25.6} = [\text{Hg}^{2+}][\text{OH}^-]^2$$

y entonces:

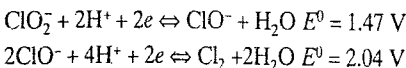
$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{10^{-25.6}}{10^{-4.2}}} = \sqrt{10^{-21.4}} = 10^{-10.7} \text{ M}$$

pH = 3.3

Ejemplo 5.5. Se tiene una disolución de hipoclorito sódico 0.01 M. a) Calcular la constante de dismutación. b) ¿Qué pH debe tener la disolución para que no tenga lugar la dismutación del hipoclorito? c) ¿A qué pH ocurrirá la dismutación cuantitativa?

Solución:

a) Las semirreacciones implicadas son:

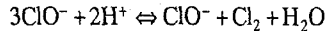


Luego:

$$E = E^0_{\text{ClO}_2/\text{ClO}^-} + \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{[\text{ClO}_2^-][\text{H}^+]^2}{[\text{ClO}^-]} \right)$$

$$E = E^0_{\text{ClO}^-/\text{Cl}_2} + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{ClO}^-]^2[\text{H}^+]}{[\text{Cl}_2]}$$

La reacción de dismutación es:



cuya constante es:

$$K_d = \frac{[\text{ClO}^-][\text{Cl}_2]}{[\text{ClO}^-]^3[\text{H}^+]^2}$$

Igualando los potenciales redox y sustituyendo E^0 por sus respectivos valores se obtiene:

$$\begin{aligned} 2.04 - 1.47 &= \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{[\text{ClO}_2^-][\text{Cl}_2]}{[\text{ClO}^-]^3[\text{H}^+]^2} \right) = \\ &= \frac{0.059}{2} \log K_d \end{aligned}$$

Por lo tanto:

$$\begin{aligned} \log K_d &= \frac{2(2.04 - 1.47)}{0.059} = 19.3 \\ K_d &= 10^{19.3} \end{aligned}$$

Este valor de la constante indica que la dismutación está favorecida.

b) Para que no haya dismutación:

$$\begin{aligned} [\text{ClO}^-]_{\text{sin reaccionar}} &= [\text{ClO}^-]_{\text{eq}} = 0.999 \times 0.01 = \\ &= 9.99 \times 10^{-3} \text{ M} \\ [\text{ClO}^-]_{\text{consumido}} &= 0.01 - 9.99 \times 10^{-3} \text{ M} = \\ &= 1.0 \times 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$

Además, teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción:

$$\begin{aligned} [\text{ClO}_2^-]_{\text{formado}} &= [\text{Cl}_2]_{\text{formado}} = \\ &= \frac{[\text{ClO}^-]_{\text{consumido}}}{3} = 3.3 \times 10^{-6} \text{ M} \end{aligned}$$

Entonces:

$$\begin{aligned} 10^{19.3} &= \frac{(3.3 \times 10^{-6})^2}{(9.99 \times 10^{-3})^3 [\text{H}^+]^2} \\ [\text{H}^+] &= 7.4 \times 10^{-13} \text{ M}; \text{ pH} = 12.1 \end{aligned}$$

c) Para que haya dismutación cuantitativa:

$$\begin{aligned} [\text{ClO}^-]_{\text{sin reaccionar}} &= [\text{ClO}^-]_{\text{eq}} = \\ &= 10^{-3} \times 0.01 = 1.0 \times 10^{-5} \text{ M} \\ [\text{ClO}^-]_{\text{consumido}} &= 0.01 - 1.0 \times 10^{-5} \text{ M} \approx 0.01 \text{ M} \\ [\text{ClO}_2^-]_{\text{formado}} &= [\text{Cl}_2]_{\text{formado}} = \\ &= \frac{[\text{ClO}^-]_{\text{consumido}}}{3} = 3.3 \times 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$

Igual que antes, a partir de la constante de dismutación se obtiene:

$$\begin{aligned} 10^{19.3} &= \frac{(3.3 \times 10^{-3})^2}{(1.0 \times 10^{-5})^3 [\text{H}^+]^2} \\ [\text{H}^+] &= 2.3 \times 10^{-5} \text{ M}; \text{ pH} = 4.6 \end{aligned}$$

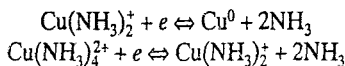
Ejemplo 5.6. Se tiene una disolución de la especie $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ en concentración 0.01 M en presencia de NH_3 1M. Considerando únicamente las reacciones de formación de complejos amoniacales de Cu(I) y Cu(II), establecer si dicha especie dismutaría o no espontáneamente.

Solución:

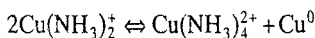
En ausencia de amoníaco el ion cuproso dismuta espontáneamente, ya que:

$$E^0_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^0} = 0.52 \text{ V} > E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0.15 \text{ V}$$

En presencia de amoníaco las semirreacciones implicadas son:



y la reacción de dismutación es:



con una constante:

$$K_d = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]^2}$$

Aplicando la ecuación de Nernst:

$$E = E^0_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^0} + 0.059 \log [\text{Cu}^+]$$

$$E = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} + 0.059 \log \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}$$

Considerando únicamente los complejos de estequiometría 1:2 para el Cu^+ y 1:4 para el Cu^{2+} , y sustituyendo los valores de las constantes de formación de las especies $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ ($\log \beta_2 = 10.9$) y $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ($\log \beta_4 = 13.3$) queda:

$$E = E^0_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^0} + 0.059 \log \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]}{10^{10.9} [\text{NH}_3]^2}$$

$$E = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} + 0.059 \log \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] 10^{10.9} [\text{NH}_3]^2}{10^{13.3} [\text{NH}_3]^4 [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]}$$

Igualando los potenciales:

$$\begin{aligned} E^0_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^0} - E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} &= \\ &= 0.059 \log \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+]^2} + 0.059 \log \frac{(10^{10.9})^2}{10^{13.3}} \end{aligned}$$

Luego:

$$\log K_d = \frac{0.52 - 0.15 - 0.059 \times 8.5}{0.059} = -2.2$$

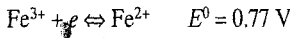
La dismutación no es espontánea.

Potencial normal condicional

Ejemplo 5.7. Calcular el potencial normal condicional del sistema Fe(III)/Fe(II) en AEDT 0.1 M a pH = 3.

Solución:

La reacción redox es:



Escribiendo la ecuación de Nernst:

$$E = E^0 + 0.059 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$

En presencia de AEDT y a pH 3 habrá que tener en cuenta las constantes de formación de los complejos FeY⁻ y FeY²⁻, así como las de los complejos hidroxilados solubles que aparecen en las tablas.

Sustituyendo las concentraciones libres de ambos cationes en función de sus concentraciones totales y sus respectivos coeficientes α , queda:

$$\begin{aligned} E &= E^0 + 0.059 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}] \gamma / \alpha_{\text{Fe}^{3+}}}{[\text{Fe}^{2+}] \gamma / \alpha_{\text{Fe}^{2+}}} \right) = \\ &= E^0 + 0.059 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}] \gamma}{[\text{Fe}^{2+}] \gamma} \right) + 0.059 \log \left(\frac{\alpha_{\text{Fe}^{2+}}}{\alpha_{\text{Fe}^{3+}}} \right) = \\ &= E^{0'} + 0.059 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}] \gamma}{[\text{Fe}^{2+}] \gamma} \right) \end{aligned}$$

siendo:

$$E^{0'} = E^0 + 0.059 \log \left(\frac{\alpha_{\text{Fe}^{2+}}}{\alpha_{\text{Fe}^{3+}}} \right)$$

Por lo tanto, si, como es lógico, $\alpha_{\text{Fe(III)}} > \alpha_{\text{Fe(II)}}$, entonces $E^{0'} < E^0$ y el sistema se hace más reductor. Por el contrario, si ocurriera que $\alpha_{\text{Fe(III)}} < \alpha_{\text{Fe(II)}}$, $E^{0'} > E^0$, haciéndose el sistema más oxidante.

El cálculo de los respectivos coeficientes α es:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Fe}^{3+}(\text{Y}^4, \text{OH}^-)} &= \frac{[\text{Fe}^{2+}] \gamma}{[\text{Fe}^{2+}]} = \\ &= \frac{[\text{Fe}^{2+}] + [\text{FeY}^{2-}] + [\text{FeOH}^+] + [\text{Fe}(\text{OH})_2] + [\text{HFeO}_2] + [\text{FeO}_2^-]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \\ &= 1 + 10^{14.3}[\text{Y}^4] + 10^{26}[\text{OH}^-] + 10^{9.8}[\text{OH}^-]^2 + 10^{27}[\text{OH}^-]^3 + 10^{26}[\text{OH}^-]^4 \end{aligned}$$

Como $[\text{OH}^-] = 10^{-11}$ M, sustituyendo:

$$\alpha_{\text{Fe}^{3+}(\text{Y}^4, \text{OH}^-)} = 1 + 10^{14.3}[\text{Y}^4] + 10^{-5.4}$$

Análogamente:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Fe}^{2+}(\text{Y}^4, \text{OH}^-)} &= \frac{[\text{Fe}^{3+}] \gamma}{[\text{Fe}^{3+}]} = \\ &= \frac{[\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeY}^-] + [\text{FeOH}^{2+}] + [\text{Fe}(\text{OH})_2^+]}{[\text{Fe}^{3+}]} = \\ &= 1 + 10^{25.1}[\text{Y}^4] + 10^{11.9}[\text{OH}^-] + 10^{21.2}[\text{OH}^-]^2 + \\ &+ 10^{29.7}[\text{OH}^-]^3 = 1 + 10^{25.1}[\text{Y}^4] + 10^{0.91} \end{aligned}$$

Para calcular la $[\text{Y}^4]$, se tendrá que:

$$[\text{Y}^4] = \frac{[\text{Y}^4] \gamma}{\alpha_{\text{Y}^4(\text{H}^+)}} = \frac{0.1}{\alpha_{\text{Y}^4(\text{H}^+)}}$$

El coeficiente α del AEDT con los protones a pH 3 es:

$$\begin{aligned}\alpha_{Y^{4-}(H^+)} &= \\ &= \frac{[Y^{4-}] + [YH^3] + [YH_2^{2-}] + [YH_3] + [YH_4]}{[Y^{4-}]} = \\ &= 1 + 10^{11}[H^+] + 10^{17.3}[H^+]^2 + \\ &+ 10^{19.8}[H^+]^3 + 10^{21.7}[H^+]^4 = 10^{11.4}\end{aligned}$$

luego:

$$[Y^{4-}] = \frac{0.1}{10^{11.4}} = 10^{-12.4} \text{ M}$$

Por lo tanto, sustituyendo:

$$\alpha_{Fe^{2+}(Y^{4-}, OH^-)} = 1 + 10^{14.3} 10^{-12.4} + 10^{-5.4} = 10^{1.9}$$

y

$$\alpha_{Fe^{3+}(Y^{4-}, OH^-)} = 1 + 10^{25.1} 10^{-12.4} + 10^{0.91} = 10^{12.7}$$

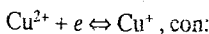
Finalmente se obtiene que:

$$\begin{aligned}E^0 &= 0.77 + 0.059 \log \left(\frac{10^{1.9}}{10^{12.7}} \right) = \\ &= 0.77 - 0.64 = 0.13 \text{ V}\end{aligned}$$

Ejemplo 5.8. Calcular el producto de solubilidad del yoduro cuproso para una concentración del sistema 1 M, sabiendo que el potencial normal condicional para la reacción $Cu^{2+} + I^- + e \rightleftharpoons \downarrow CuI$ es $E^0 = 0.86 \text{ V}$.

Solución:

Se considera la semirreacción:

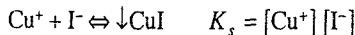


$$E^0_{Cu^{2+}/Cu^+} = 0.15 \text{ V}$$

La ecuación de Nernst es:

$$E = E^0 + 0.059 \log \frac{Cu^{2+}}{Cu^+}$$

Suponiendo que no tienen lugar otras reacciones aparte de la de precipitación indicada, y teniendo en cuenta la expresión del producto de solubilidad:



se sustituye en la ecuación anterior, quedando:

$$E = E^0 + 0.059 \log \frac{[Cu^{2+}][I^-]}{K_s}$$

Puede escribirse:

$$E = E^0 + 0.059 \log \frac{1}{K_s} + 0.059 \log [Cu^{2+}][I^-]$$

Los dos primeros sumandos constituyen el potencial normal condicional, es decir:

$$E^0 = E^0 - 0.059 \log K_s$$

Por tanto, sustituyendo:

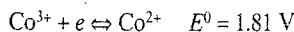
$$0.86 - 0.15 = -0.059 \log K_s$$

$$\rho K_s = 12.0$$

Ejemplo 5.9. Calcular el potencial normal condicional del par redox Co(III)/Co(II) en una disolución que contiene Co(II) 0.1 M, Co(III) 0.1 M, NH_3 0.1M y NH_4NO_3 0.2 M.

Solución:

La reacción redox es:



Escribiendo la ecuación de Nernst:

$$E = E^0 + 0.059 \log \left(\frac{[\text{Co}^{3+}]}{[\text{Co}^{2+}]} \right)$$

La disolución contiene un regulador de pH, cuyo valor es:

$$\text{pH} = 9.2 + \log \frac{C_{\text{NH}_3}}{C_{\text{NH}_4^+}} = 9.2 + \log \frac{0.1}{0.2} = 8.9$$

A este pH y en presencia de NH_3 , habrá que tener en cuenta las constantes de formación de los complejos amoniacales e hidroxilados solubles para las dos especies del sistema.

Sustituyendo las concentraciones libres de ambos cationes en función de sus concentraciones totales y sus respectivos coeficientes α , queda:

$$\begin{aligned} E &= E^0 + 0.059 \log \left(\frac{[\text{Co}^{3+}] / \alpha_{\text{Co}^{3+}}}{[\text{Co}^{2+}] / \alpha_{\text{Co}^{2+}}} \right) = \\ &= E^0 + 0.059 \log \left(\frac{[\text{Co}^{3+}]}{[\text{Co}^{2+}]} \right) + 0.059 \log \left(\frac{\alpha_{\text{Co}^{2+}}}{\alpha_{\text{Co}^{3+}}} \right) = \\ &= E^{0'} + 0.059 \log \left(\frac{[\text{Co}^{3+}]}{[\text{Co}^{2+}]} \right) \end{aligned}$$

siendo:

$$E^{0'} = E^0 + 0.059 \log \left(\frac{\alpha_{\text{Co}^{2+}}}{\alpha_{\text{Co}^{3+}}} \right)$$

Por lo tanto, si, como es lógico, $\alpha_{\text{Co(III)}} > \alpha_{\text{Co(II)}}$, entonces $E^{0'} < E^0$ y el sistema se hace más reductor. Por el contrario, si ocurriera que $\alpha_{\text{Co(III)}} < \alpha_{\text{Co(II)}}$, $E^{0'} > E^0$, haciéndose el sistema más oxidante.

El cálculo de los respectivos coeficientes α es:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Co}^{2+}(\text{NH}_3)} &= \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Co}^{2+}]} = 1 + 10^{2.1}[\text{NH}_3] + \\ &+ 10^{3.7}[\text{NH}_3]^2 + 10^{4.8}[\text{NH}_3]^3 + 10^{5.6}[\text{NH}_3]^4 + \\ &+ 10^{5.7}[\text{NH}_3]^5 + 10^{5.1}[\text{NH}_3]^6 + 10^{4.2}[\text{OH}^-] + \\ &+ 10^{8.3}[\text{OH}^-]^2 + 10^{9.0}[\text{OH}^-]^3 + 10^{8.6}[\text{OH}^-]^4 \end{aligned}$$

Como $[\text{OH}^-] = 10^{-5.1} \text{ M}$, sustituyendo:

$$\alpha_{\text{Co}^{2+}(\text{NH}_3, \text{OH}^-)} = 10^{2.2}$$

Análogamente:

$$\begin{aligned} \alpha_{\text{Co}^{3+}(\text{NH}_3, \text{OH}^-)} &= \frac{[\text{Co}^{3+}]}{[\text{Co}^{3+}]} = 1 + 10^{6.7}[\text{NH}_3] + \\ &+ 10^{14.0}[\text{NH}_3]^2 + 10^{20.1}[\text{NH}_3]^3 + 10^{25.7}[\text{NH}_3]^4 + \\ &+ 10^{30.8}[\text{NH}_3]^5 + 10^{35.2}[\text{NH}_3]^6 + 10^{13.5}[\text{OH}^-] \end{aligned}$$

Sustituyendo: $\alpha_{\text{Co}^{3+}(\text{NH}_3, \text{OH}^-)} = 10^{29.2}$

Finalmente, por tanto, se obtiene que:

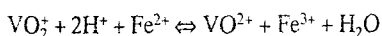
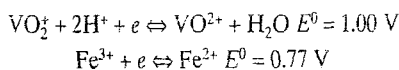
$$\begin{aligned} E^{0'} &= 1.81 + 0.059 \log \left(\frac{10^{2.2}}{10^{29.2}} \right) = \\ &= 1.81 - 1.63 = 0.18 \text{ V} \end{aligned}$$

Curvas de valoración

Ejemplo 5.10. 25.0 ml de una disolución de Fe^{2+} en medio HClO_4 1 M se valoran con VO_2^+ 0.100 M. Se pide: a) justificar la validez del método empleado; b) calcular los valores del potencial en el punto de semivaloración y en el punto de equivalencia; c) si, una vez sobrepasado el punto de equivalencia, la adición de un exceso de 10.0 ml de disolución de VO_2^+ proporcionó una lectura del potencial de 0.980 V, ¿cuál era la concentración de Fe^{2+} en la disolución inicial?; d) ¿es posible utilizar indicadores visuales para detectar el punto final de esta valoración?

Solución:

a) Las semirreacciones y la reacción redox implicadas son:



En el equilibrio:

$$1.00 + 0.059 \log \left(\frac{[\text{VO}_2^+][\text{H}^+]^2}{[\text{VO}^{2+}]} \right) =$$

$$= 0.77 + 0.059 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)$$

luego:

$$1.00 - 0.77 = 0.059 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{VO}^{2+}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{VO}_2^+][\text{H}^+]^2} \right) =$$

$$= 0.059 \log K_e$$

de donde:

$$\log K_e = 3.9$$

Por lo que puede decirse que la reacción está prácticamente desplazada hacia la derecha y, en exceso de H^+ , se oxidará todo el Fe^{2+} .

b) $x = 0.5$

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

Como $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}]$:

$$E = 0.77 \text{ V}$$

$x = 1.0$

Dado que en la reacción redox la estequiometría es 1:1,

$$E_{\text{p.e.}} = \frac{1.00 + 0.77}{2} = 0.885 \text{ V}$$

c) Al añadir 10.0 ml de VO_2^+ 0.1 M en exceso:

$$0.980 = 1.00 + 0.059 \log \left(\frac{[\text{VO}_2^+][\text{H}^+]^2}{[\text{VO}^{2+}]} \right)$$

Puesto que a partir del punto de equivalencia de la valoración:

$$\text{mmol VO}^{2+} = \text{mmol Fe}^{3+} = \text{mmol valorados de Fe}^{2+}$$

y como:

$$\text{mmol VO}_2^+ \text{ en exceso} = 10.0 \text{ ml} \times 0.100 \text{ M} = 1.00$$

puede escribirse, teniendo en cuenta que $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$:

$$0.980 = 1.00 + 0.059 \log \left(\frac{1.00 / V}{\text{mmol Fe}^{2+} / V} \right)$$

Como el volumen es igual en el numerador y en el denominador, despejando se obtiene:

$$\text{mmol Fe}^{2+} = 2.18; [\text{Fe}^{2+}]_{\text{inicial}} =$$

$$= \frac{2.18 \text{ mmol}}{25.0 \text{ ml}} = 0.087 \text{ M}$$

d) No, porque:

$$\Delta E^0 = 1.00 - 0.77 = 0.23 \text{ V}$$

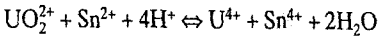
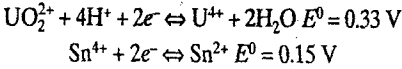
que es menor que la diferencia necesaria (0.4 V) para poder utilizar indicadores visuales. Sería por tanto preciso emplear detección potenciométrica del punto final.

Ejemplo 5.11. Se valoran 50.0 ml de una disolución de uranilo (UO_2^{2+}) 0.050 M con Sn^{2+} 0.100 M en medio HCl 1 M.

- a) Demostrar la cuantitatividad de la reacción implicada.
 b) Calcular el valor del potencial cuando se han añadido 15.0, 25.0 y 35.0 ml de Sn^{2+} .

Solución:

a) Las reacciones que tienen lugar son:



La constante de equilibrio es:

$$K_e = \frac{[\text{U}^{4+}][\text{Sn}^{4+}]}{[\text{UO}_2^{2+}][\text{Sn}^{2+}][\text{H}^+]^4}$$

En el equilibrio:

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}}^0 + \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{[\text{UO}_2^{2+}][\text{H}^+]^4}{[\text{U}^{4+}]} \right)$$

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 + \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} \right)$$

Luego:

$$E_{\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}}^0 - E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 =$$

$$= \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{[\text{U}^{4+}][\text{Sn}^{4+}]}{[\text{UO}_2^{2+}][\text{Sn}^{2+}][\text{H}^+]^4} \right) = \frac{0.059}{2} \log K_e$$

y por tanto:

$$\log K_e = \frac{0.33 - 0.15}{0.059} \times 2 = 6.10 \quad ; \quad K_e = 10^{6.10}$$

luego puede considerarse que la reacción está desplazada hacia la derecha.

b1) 15.0 ml Sn²⁺

El volumen total será:

$$50.0 + 15.0 = 65.0 \text{ ml}$$

$$50.0 \text{ ml} \times 0.050 \text{ M} = 2.5 \text{ mmol UO}_2^{2+} \text{ iniciales}$$

$$15.0 \text{ ml} \times 0.100 = 1.5 \text{ mmol Sn}^{2+} \text{ añadidos}$$

$$2.5 - 1.5 = 1.0 \text{ mmol UO}_2^{2+} \text{ sin valorar}$$

$$1.5 \text{ mmol U}^{4+} \text{ formados}$$

$$1.5 \text{ mmol Sn}^{4+} \text{ formados}$$

Por lo tanto:

$$[\text{UO}_2^{2+}] = \frac{1.0 \text{ mmol}}{65.0 \text{ ml}} = 0.015 \text{ M}$$

$$[\text{U}^{4+}] = \frac{1.5 \text{ mmol}}{65.0 \text{ ml}} = 0.023 \text{ M}$$

Sustituyendo en la ecuación de Nernst:

$$E = E^0 + \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{[\text{UO}_2^{2+}][\text{H}^+]^4}{[\text{U}^{4+}]} \right) =$$

$$= 0.33 + \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{0.015 \times 1^4}{0.023} \right) = 0.32 \text{ V}$$

b2) 25.0 ml Sn²⁺

$$V_{\text{final}} = 5.0 + 25.0 = 75.0 \text{ ml}$$

En este punto se añadieron 2.5 mmoles de Sn²⁺, luego es el punto de equivalencia de la valoración, habiéndose formado por tanto 2.5 mmoles de U⁴⁺ y de Sn⁴⁺. En este punto:

$$E_{\text{p.eq.}} = E_{\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}}^0 + \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{[\text{UO}_2^{2+}][\text{H}^+]^4}{[\text{U}^{4+}]} \right)$$

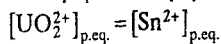
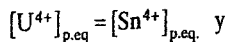
$$E_{\text{p.eq.}} = E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 + \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Sn}^{2+}]} \right)$$

Luego:

$$2E_{\text{p.eq.}} = E_{\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}}^0 + E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}^0 +$$

$$+ \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{[\text{UO}_2^{2+}][\text{H}^+]^4[\text{Sn}^{4+}]}{[\text{U}^{4+}][\text{Sn}^{2+}]} \right)$$

Como en el punto de equivalencia:



y teniendo en cuenta que $[H^+] = 1 \text{ M}$, queda finalmente:

$$E_{p.eq.} = \frac{0.33 + 0.15}{2} = 0.24 \text{ V}$$

b3) 35.0 ml de Sn^{2+}

$$V_{\text{final}} = 50.0 + 35.0 = 85.0 \text{ ml}$$

$$35.0 \text{ ml} \times 0.100 \text{ M} = 3.5 \text{ mmol } Sn^{2+} \text{ añadidos}$$

$$2.5 \text{ mmol } U^{4+} \text{ formados}$$

$$2.5 \text{ mmol } Sn^{4+} \text{ formados}$$

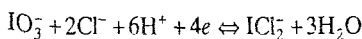
$$3.5 - 2.5 = 1.0 \text{ mmol } Sn^{2+} \text{ en exceso}$$

Por lo tanto:

$$E = E_{Sn^{4+}/Sn^{2+}}^0 + \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{[Sn^{4+}]}{[Sn^{2+}]} \right) =$$

$$= 0.15 + \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{2.5 \text{ mmol}/85.0 \text{ ml}}{1.0 \text{ mmol}/85.0 \text{ ml}} \right) = 0.16 \text{ V}$$

Ejemplo 5.12. Se valoran 50.0 ml de Tl^+ con IO_3^- 0.100 M en medio HCl 1.0 M. Considerando la semirreacción del reactivo valorante:

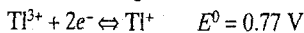
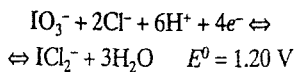


con $E^0_{IO_3^-/ICl_2^-} = 1.2 \text{ V}$: a) Calcular la constante de la reacción de valoración. b) Calcular el potencial en el punto de equivalencia.

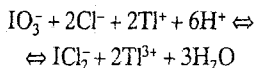
Dato: $E^0_{Tl^{3+}/Tl^+} = 0.77 \text{ (HCl } 1.0 \text{ M)}$.

Solución:

a) Las reacciones que tienen lugar son:



Multiplicando la semirreacción del talio por dos, queda:



La constante de equilibrio es:

$$K_e = \frac{[ICl_2^-][Tl^{3+}]^2}{[IO_3^-][Cl^-]^2[Tl^+]^2[H^+]^6}$$

En el equilibrio:

$$E_{eq} = E^0_{IO_3^-/ICl_2^-} + \frac{0.059}{4} \log \left(\frac{[IO_3^-][Cl^-]^2[H^+]^6}{[ICl_2^-]} \right)$$

$$E_{eq} = E^0_{Tl^{3+}/Tl^+} + \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{[Tl^{3+}]}{[Tl^+]} \right)$$

$$1.20 - 0.77 = \frac{0.059}{4} \log \left(\frac{[Tl^{3+}]^2 [ICl_2^-]}{[Tl^+]^2 [IO_3^-][Cl^-]^2 [H^+]^6} \right) =$$

$$= \frac{0.059}{4} \log K_e$$

de donde: $\log K_e = 29.2$

Por tanto, la reacción es cuantitativa.

b) En el punto de equivalencia, como se forman $2Tl^{3+}$ por cada ICl_2^- y cada IO_3^- reacciona con $2Tl^+$, se cumple:

$$[Tl^+] = 2[IO_3^-] \quad ; \quad [Tl^{3+}] = 2[ICl_2^-]$$

Planteando las ecuaciones de Nernst:

$$E_{p,eq} = E^0_{\text{IO}_3^-/\text{ICl}_2^-} + \frac{0.059}{4} \log \left(\frac{[\text{IO}_3^-][\text{Cl}^-]^2[\text{H}^+]^6}{[\text{ICl}_2^-]} \right)$$

$$E_{p,eq} = E^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^{4+}} + \frac{0.059}{4} \log \left(\frac{4[\text{ICl}_2^-]^2}{4[\text{IO}_3^-]^2} \right)$$

Multiplicando por dos la primera ecuación y sumando ambas, queda:

$$3E_{p,eq} = 2E^0_{\text{IO}_3^-/\text{ICl}_2^-} + E^0_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^{4+}} + \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{[\text{IO}_3^-][\text{Cl}^-]^2[\text{H}^+]^6[\text{ICl}_2^-]}{[\text{ICl}_2^-][\text{IO}_3^-]} \right)$$

Una vez simplificado, el término logarítmico se hace igual a la unidad, ya que $[\text{Cl}^-] = [\text{H}^+] = 1 \text{ M}$.

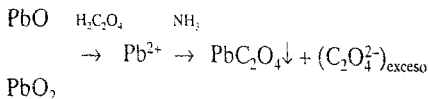
$$\text{Por tanto: } E_{p,eq} = \frac{2 \times 1.20 + 0.77}{3} = 1.06 \text{ V}$$

Volumetrías redox

Valoraciones con permanganato

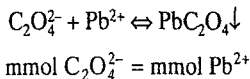
Ejemplo 5.13. Una muestra de 1.234 g que contiene plomo como PbO y PbO_2 se trata con 20.0 ml de ácido oxálico 0.2500 M, reduciéndose el PbO_2 a Pb^{2+} . La disolución resultante se neutraliza con amoníaco para que precipite todo el plomo como oxalato. Se filtra, y el filtrado se acidifica y se valora con una disolución de permanganato 0.0459 M, gastándose 10.0 ml. El precipitado anterior se disolvió en ácido y la disolución resultante se valoró con el mismo permanganato, gastándose 30.0 ml. Calcular el porcentaje de PbO y de PbO_2 en la muestra.

Solución:

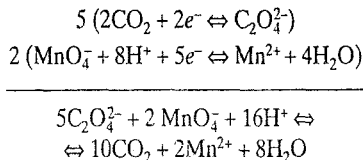


1. $(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})_{\text{exceso}}$ se valora con MnO_4^- 0.0459 M.
2. $\text{PbC}_2\text{O}_4 \downarrow + \text{H}^+ \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Este oxalato se valora con MnO_4^- 0.0459 M.

Ya que:



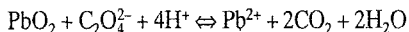
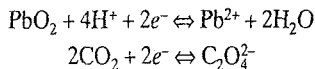
La reacción de valoración y las semirreacciones correspondientes son:



Luego:

$$\text{mmol C}_2\text{O}_4^{2-} = \frac{5}{2} \text{mmol MnO}_4^-$$

El oxalato se gasta en reducir el Pb(IV) , según la reacción:



y en precipitar con el Pb^{2+} total. El exceso de oxalato se valora con permanganato. Por lo tanto:

$$\begin{array}{l} (\text{mmol C}_2\text{O}_4^{2-})_{\text{totales}} = \text{mmol PbO}_2 + \\ + (\text{mmol Pb}^{2+})_{\text{totales}} + \text{mmol valorados} \\ 20.0 \text{ ml} \times 0.2500 \text{ M} = \text{mmol PbO}_2 + \\ + (\text{mmol Pb}^{2+})_{\text{totales}} + \frac{5}{2} \times 10.0 \text{ ml} \times 0.0459 \text{ M} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 3.85 = \text{mmol PbO}_2 + (\text{mmol Pb}^{2+}) \downarrow = \\ = 2 \text{ mmol PbO}_2 + \text{mmol PbO} \end{array}$$

Por lo que respecta al precipitado de oxalato de plomo:

$$(\text{mmol Pb}^{2+}) \downarrow \Leftrightarrow \text{mmol C}_2\text{O}_4^{2-} = \frac{5}{2} \text{mmol MnO}_4^{2-} =$$

$$= \frac{5}{2} \times 30.0 \text{ ml} \times 0.0459 \text{ M} = 3.44$$

$$(\text{mmol Pb}^{2+}) \downarrow =$$

$$= \text{mmol PbO}_2 + \text{mmol PbO} = 3.44$$

Luego:

$$\text{mmol PbO} = 3.44 - \text{mmol PbO}_2$$

Por lo tanto:

$$3.85 = 2 \text{ mmol PbO}_2 + 3.44 - \text{mmol PbO}_2 =$$

$$= \text{mmol PbO}_2 + 3.44$$

y

$$\text{mmol PbO}_2 = 0.41$$

$$\text{mmol PbO} = 3.44 - 0.41 = 3.03$$

Para calcular los porcentajes pedidos:

$$\text{mg PbO}_2 = 0.41 \times \text{PmPbO}_2 = 0.41 \times 239.2 = 98.1$$

$$\% \text{ PbO}_2 = \frac{98.1}{1234} \times 100 = 7.95\%$$

y

$$\text{mg PbO} = 3.03 \times \text{PmPbO} = 3.03 \times 223.2 = 676.3$$

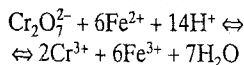
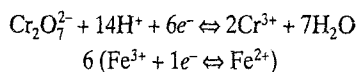
$$\% \text{ PbO} = \frac{676.3}{1234} \times 100 = 54.8\%$$

Ejemplo 5.14. Si se mezclan 100.0 ml de una disolución que contiene 10.0 g/l de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 5 ml de H_2SO_4 6 M y 75.0 ml de una disolución que contiene 80.0 g/l de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y la disolución

resultante se valora con KMnO_4 0.0424 M, ¿qué volumen de dicho permanganato se gastará?

Solución:

La reacción es:

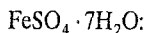


Las concentraciones iniciales son:

$$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7: \frac{10.0 \text{ g/Pm}}{11} = 10.0/294.2 =$$

$$= 0.034 \text{ M} = 34.0 \text{ mmol/l}$$

Luego en 100.0 ml habrá 3.4 milimoles de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.



Si hay 80.0 g/l, en 75.0 ml habrá 6.0 g

$$\frac{6.0 \times 10^3 \text{ mg}}{\text{Pm}(= 278.0)} = 21.6 \text{ mmol}$$

Por lo que:

$$\text{mmol FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = \text{mmol Fe} = 21.6$$

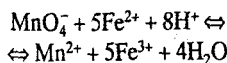
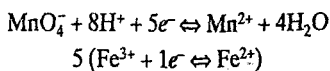
Puesto que:

$$\text{mmol Fe}_{\text{reacc.}}^{2+} = 6 \text{ mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-} =$$

$$= 6 \times 3.4 = 20.4$$

Como se tienen 21.6 milimoles de Fe(II) , habrá $21.6 - 20.4 = 1.2$ milimoles de Fe^{2+} sin reaccionar.

Al valorar con MnO_4^- :



$$\text{mmol Fe}^{2+} = 5 \text{ mmol MnO}_4^-$$

$$1.2 = 5 \times V_{\text{MnO}_4^-} (\text{ml}) \times M_{\text{MnO}_4^-} = 5 \times V \times 0.0424$$

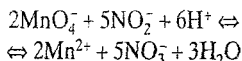
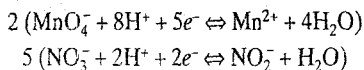
Por tanto, finalmente:

$$V = 5.7 \text{ ml}$$

Ejemplo 5.15. Una muestra de nitrito potásico que contiene sólo impurezas inertes pesa 9.863 g. Se disuelve en agua y se toma una alícuota de 1/25 para el análisis. A continuación, en medio ácido, se añade disolución de KMnO_4 0.050 M en un volumen tal que la muestra se oxidaría completamente si fuera pura. Posteriormente se añaden 15.0 ml de oxalato sódico 0.090 M y el exceso sobrante de la reacción gasta 4.2 ml de la disolución anterior de permanganato. Calcular el porcentaje de nitrito potásico en la muestra.

Solución:

Las reacciones que ocurren son:



Luego:

$$\text{mmoles NO}_2^- = \frac{5}{2} \times \text{mmoles MnO}_4^-$$

$$\frac{(\text{mg KNO}_2)_{100\% \text{ pureza}}}{\text{Pm KNO}_2} = \frac{5}{2} \times V_{\text{MnO}_4^-} (\text{ml}) \times M_{\text{MnO}_4^-}$$

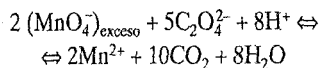
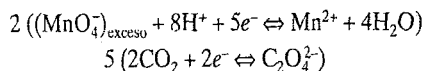
Tomando los datos del enunciado:

$$\frac{9863/25}{85.1} = \frac{5}{2} \times V_{\text{MnO}_4^-} \times 0.050$$

de donde:

$$V_{\text{MnO}_4^-} = 37.1 \text{ ml}$$

El MnO_4^- sobrante se reduce con oxalato y el exceso de oxalato se vuelve a oxidar:



con lo que:

$$\text{mmol C}_2\text{O}_4^{2-} = \frac{5}{2} \times \text{mmol MnO}_4^-$$

Por lo tanto:

$$\frac{5}{2} (\text{mmol MnO}_4^-)_{\text{totales}} = \text{mmol KNO}_2 +$$

$$+ \text{mmol C}_2\text{O}_4^{2-} - \frac{5}{2} (\text{mmol MnO}_4^-)_{\text{exc C}_2\text{O}_4^{2-}}$$

Sustituyendo:

$$\frac{5}{2} \times 37.1 \times 0.050 = \frac{\text{mg KNO}_2}{85.1} +$$

$$+ 15.0 \times 0.090 - \frac{5}{2} \times 4.2 \times 0.050$$

Despejando y operando:

$$\text{mg KNO}_2 = 324$$

por lo que en la disolución original habría:

$$324 \times 25 = 8100 \text{ mg} = 8.100 \text{ g KNO}_2$$

Finalmente:

$$\% \text{KNO}_2 = \frac{8.100}{9.863} \times 100 = 82.1\%$$

Valoraciones con Ce(IV)

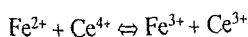
Ejemplo 5.16. ¿Qué peso de limonita deberá tomarse para que después de disolverla en HCl y reducir el hierro, el volumen necesario de disolución de Ce(IV) valorada, expresado en ml, sea la mitad del % de Fe₂O₃ de la muestra?

Datos: 6.0 ml Ce(IV) \Leftrightarrow 2.0 ml KHC₂O₄ \Leftrightarrow 3.0 ml NaOH 0.0800 M.

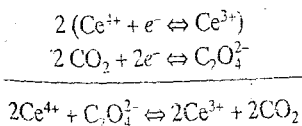
Solución:

La limonita, Fe₂O₃, una vez disuelta en HCl, se reduce, de modo que todo el Fe(III) procedente de la muestra está como Fe(II).

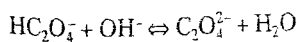
La reacción de valoración es:



La reacción utilizada para la normalización de la disolución de Ce⁴⁺ es:



Como la reacción ácido-base entre el oxalato ácido y la sosa es:



los milimoles de oxalato ácido son:

$$3.0 \text{ ml} \times 0.0800 \text{ M} = 0.24 \text{ mmol}$$

Por otra parte, como 2 milimoles de Ce⁴⁺ reaccionan con 1 milimol de C₂O₄²⁻, con 0.24 milimoles de oxalato reaccionarán 0.48 milimoles de cerio (IV). Por lo tanto, la concentración de éste será:

$$[\text{Ce}^{4+}] = \frac{0.48 \text{ mmol}}{6.0 \text{ ml}} = 0.08 \text{ M}$$

Considerando que:

$$\text{mmol de Ce}^{4+} = \text{mmol de Fe}^{2+}$$

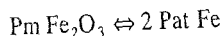
$$V_{\text{Ce}^{4+}} (\text{ml}) \times 0.08 \text{ M} = \frac{\text{mg Fe}}{55.85 (\text{P.at. Fe})}$$

$$V_{\text{Ce}^{4+}} = \frac{1}{2} \% \text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{\text{mg Fe}}{55.85 \times 0.08}$$

Puesto que:

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{\text{mg Fe}_2\text{O}_3}{\text{mg muestra}} \times 100$$

y ya que:



$$\text{mg Fe}_2\text{O}_3 = \frac{\text{mg Fe} \times \text{Pm Fe}_2\text{O}_3}{2 \text{ Pat Fe}}$$

Sustituyendo se obtiene:

$$\begin{aligned} V_{\text{Ce}^{4+}} &= \frac{1}{2} \frac{\text{mg Fe} \left(\frac{\text{Pm Fe}_2\text{O}_3}{2 \text{ Pat Fe}} \right)}{\text{mg muestra}} \times 100 = \\ &= \frac{\text{mg Fe}}{55.85 \times 0.08} \end{aligned}$$

Dado que mg Fe se simplifica, sustituyendo Pm Fe₂O₃ por su valor (159.7), queda:

$$\text{mg muestra} = 319.4$$

Ejemplo 5.17. Para determinar la pureza de una muestra de sulfato de cobre (II) pentahidratado se aplica un método indirecto: se pesan 3.100 g de sal, se disuelven en agua y se diluye a 250 ml. A continuación se reduce el Cu(II) de 50.0 ml de esta disolución en medio HCl 4 M y el Cu(I) formado se hace reaccionar con 20.0 ml de una disolución de Fe(III) 0.5 M. Finalmente se añade una gota de indicador ferroína y se valora con Ce(IV) 0.100 M. Si se consumieron 23.6 ml de esta disolución, ¿cuál es la pureza de la muestra analizada?

Solución:

En la oxidación del Cu(I) por parte del Fe(III) se intercambia un electrón en ambas semirreacciones, por lo que se cumple:

$$\text{mmol Cu}^{\text{oxidado}} = \text{mmol Fe}^{\text{2+ formados}}$$

Por otro lado, en la valoración del Fe(II) con la disolución de Ce(IV), también se intercambia un electrón, por lo que:

$$\text{mmol Fe}^{\text{2+ formado}} = \text{mmol Ce}^{\text{4+}}$$

Entonces:

$$23.6 \text{ ml} \times 0.100 \text{ M} = \frac{\text{mg Cu}^{\text{2+}}}{\text{Pm}} = \frac{\text{mg Cu}^{\text{2+}}}{63.5}$$

Se obtienen 149.9 mg Cu²⁺ en 50.0 ml de disolución. Como la muestra se disolvió en 250 ml, la cantidad de cobre presente será de 749 mg.

Teniendo en cuenta el peso molecular de la sal, Pm = 249.5, la cantidad de cobre encontrada corresponde a

$$0.749 \times \frac{249.5}{63.5} = 2.93 \text{ g}$$

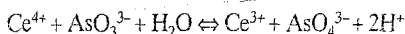
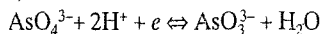
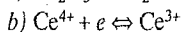
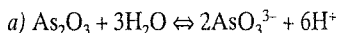
de sulfato de cobre. Esta cantidad representa una pureza:

$$\frac{2.943}{3.100} \times 100 = 94.9\%$$

Ejemplo 5.18. Una disolución de sulfato de cerio (IV) se normaliza frente a 0.025 g de As₂O₃, consumiéndose 8.5 ml. A continuación, dicha disolución se emplea para determinar la concentración de ácido nitroso en una muestra líquida mediante una valoración por retroceso: a 50.0 ml de muestra se le añaden 50.0 ml de Ce(IV), se agita y, pasados unos minutos, se valora el exceso de oxidante con una disolución patrón de Fe(II) 0.100 M. ¿Cuál es la concentración molar de ácido nitroso en la muestra analizada?

Solución:

Las reacciones implicadas en la normalización de la disolución de Ce(IV) son:



Por tanto se cumple que:

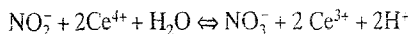
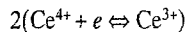
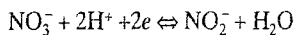
$$\text{mmol Ce}^{\text{4+}} = \text{mmol AsO}_3^{3-} = 2 \times \text{mmol As}_2\text{O}_3$$

Sustituyendo los datos del enunciado:

$$8.5 \text{ ml} \times M = 2 \times \frac{\text{mg As}_2\text{O}_3}{\text{Pm}} = 2 \times \frac{25.0 \text{ mg}}{197.8}$$

Se obtiene una concentración 0.0297 M.

Por otro lado, las reacciones implicadas en la valoración de la muestra son:



cumpliéndose:

$$\text{mmol Ce}^{\text{4+}} = 2 \text{ mmol NO}_2^-$$

En la valoración por retroceso:

$$\begin{aligned} (\text{mmol Ce}^{4+})_{\text{totales}} &= \\ &= 2 \text{ mmol NO}_2^- + (\text{mmol Ce}^{4+})_{\text{exceso}} \end{aligned}$$

por lo que, sustituyendo los datos del enunciado:

$$\begin{aligned} 50.0 \text{ ml} \times 0.0297 \text{ M} &= \\ &= 2 \times \frac{\text{mg HNO}_2}{\text{Pm}} + 4.5 \text{ ml} \times 0.100 \text{ M} \\ \text{mg HNO}_2 &= \frac{(1.49 - 0.45) \times 47}{2} = 24.4 \text{ mg} \end{aligned}$$

La concentración molar de la disolución analizada es:

$$\begin{aligned} M &= \frac{\text{mmol HNO}_2}{V(\text{ml})} = \frac{\text{mg HNO}_2 / \text{Pm}}{V(\text{ml})} = \\ &= \frac{24.4 \text{ mg} / 47}{50.0 \text{ ml}} = 0.0104 \text{ mmol ml}^{-1} \end{aligned}$$

Valoraciones con dicromato

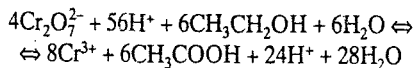
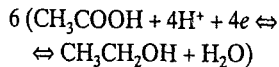
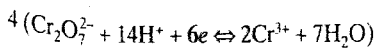
Ejemplo 5.19. Para determinar el grado alcohólico de una bebida se diluyen 5.0 ml de la misma en agua hasta 500 ml. Una alícuota de 15.0 ml se destila, recogiendo el etanol destilado sobre 50.0 ml de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.0150 M. En estas condiciones se produce la oxidación a ácido acético:

$$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} - 4e \Leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 4\text{H}^+$$

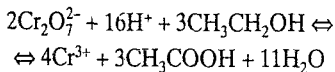
Seguidamente, el exceso de dicromato se valora con 14.4 ml de Fe^{2+} 0.100 M. Calcular el contenido de etanol en la muestra expresado como grado alcohólico (g etanol/100 ml).

Solución:

Las reacciones implicadas son:



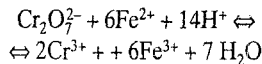
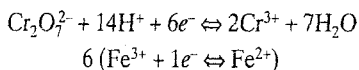
Luego:



Por lo tanto:

$$\text{mmol CH}_3\text{CH}_2\text{OH} = \frac{3}{2} \times \text{mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}$$

Además:



Luego:

$$\text{mmol Fe}^{2+} = 6 \times \text{mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}$$

Por lo tanto:

$$\begin{aligned} (\text{mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{totales}} &= \\ &= \frac{2}{3} \times \text{mmol CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \frac{\text{mmol Fe}^{2+}}{6} \end{aligned}$$

Sustituyendo datos:

$$\begin{aligned} 50.0 \text{ ml} \times 0.0150 \text{ M} &= \\ &= \frac{2}{3} \times \frac{\text{mg CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}{\text{Pm CH}_3\text{CH}_2\text{OH} (= 46)} + \frac{14.4 \text{ ml} \times 0.100 \text{ M}}{6} \end{aligned}$$

Despejando:

$$35.2 \text{ mg CH}_3\text{CH}_2\text{OH}/15.0 \text{ ml}$$

Luego en los 500 ml habrá:

$$35.2 \times \frac{500}{15.0} = 1173 \text{ mg}$$

que estarán también en los 5.0 ml de bebida, por lo que en 100 ml se tendrá finalmente:

$$1173 \text{ mg} \times 20 = 23.5 \text{ g} \approx 23.5^\circ$$

Ejemplo 5.20. Se calienta a reflujo una muestra de 10.0 ml de agua durante dos horas en medio ácido sulfúrico y en presencia de 25.0 ml de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.1200 M. Este mismo tratamiento se aplica a un blanco de agua destilada. Posteriormente, el dicromato sobrante en ambas disoluciones se valora con Fe(II) patrón 0.050 M, consumiéndose 11.6 ml en la muestra y 22.3 ml en el blanco. Calcular la concentración de materia orgánica oxidable presente en la muestra, expresándola en forma de mg O_2 / litro (DQO).

Solución:

En presencia de dicromato, en medio ácido y en caliente, la materia orgánica se oxida a CO_2 y H_2O .

Por otro lado, en la valoración, las reacciones que tienen lugar son las mismas que en el ejemplo anterior [5.19], por lo que también se cumple:

$$\text{mmol Fe}^{2+} = 6 \times \text{mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}$$

En la muestra:

$$(\text{mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{totales}} = (\text{mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{consumidos}} + [\text{mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_{\text{exceso}}_M$$

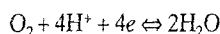
En el blanco:

$$(\text{mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{totales}} = [(\text{mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{exceso}}]_B$$

Por tanto:

$$\begin{aligned} & [(\text{mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{exceso}}]_B - [(\text{mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{exceso}}]_M = \\ & = (\text{mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{consumidos}} \\ & \frac{1}{6} [(\text{mmol Fe}^{2+})_B - (\text{mmol Fe}^{2+})_M] = \\ & = (\text{mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-})_{\text{consumidos}} \end{aligned}$$

Teniendo en cuenta la semirreacción de reducción del O_2 :



se tiene la equivalencia:

$$\text{mmol Cr}_2\text{O}_7^{2-} = \frac{4}{6} \text{mmol O}_2$$

Por tanto, sustituyendo los datos del enunciado:

$$\begin{aligned} (22.3 - 11.6) \times 0.050 &= 4 \times \frac{\text{mg O}_2}{\text{Pm}} = 4 \times \frac{\text{mg O}_2}{32} \\ 4.28 \text{ mg O}_2 / 10 \text{ ml} \end{aligned}$$

Por litro hay: 428 mg O_2 .

La DQO (demanda química de oxígeno) del agua es 428 mg O_2 /l.

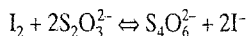
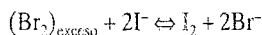
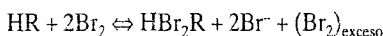
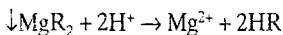
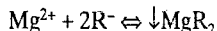
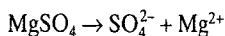
Valoraciones con bromato

Ejemplo 5.21. Una muestra de 0.4588 g que contiene MgSO_4 se disuelve y el magnesio se precipita como oxinato (MgR_2). A continuación, el precipitado se filtra, se lava y se disuelve en medio ácido. A la disolución obtenida que contiene oxina (HR), se le añaden 50.0 ml de una disolución de bromato potásico 0.0350 M y 2 g de KBr. Una vez que la reacción de bromación se ha completado, el bromo sobrante se trata con

un exceso de KI, liberándose yodo, que se valoró con 30.0 ml de tiosulfato sódico 0.100 M. Si en la reacción de bromación cada molécula de oxina consume dos moléculas de bromo, calcular el porcentaje de MgSO_4 en la muestra.

Solución:

Las reacciones que ocurren son:



Luego:

$$\text{mmol S}_2\text{O}_3^{2-} = 2 \times \text{mmol I}_2$$

$$\text{mmol I}_2 = \frac{\text{mmol S}_2\text{O}_3^{2-}}{2} = \text{mmol Br}_2$$

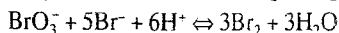
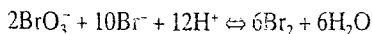
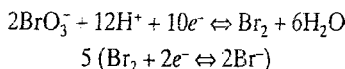
$$\text{mmol Br}_2 = 2 \times \text{mmol HR}$$

$$\text{mmol HR} = 2 \times \text{mmol Mg}^{2+}$$

por lo que:

$$\text{mmol Br}_2 = 4 \times \text{mmol Mg}^{2+}$$

Como:



$$\text{mnoles Br}_2 = 3 \times \text{mnoles BrO}_3^-$$

Con lo que:

$$\begin{aligned} 3 \times \text{mmol BrO}_3^- &= \\ &= 4 \times \text{mmol Mg}^{2+} + (\text{mmol Br}_2)_{\text{exceso}} \end{aligned}$$

Sustituyendo datos:

$$\begin{aligned} 3 \times 50.0 \text{ ml} \times 0.0350 \text{ M} &= \\ = 4 \times \frac{\text{mg MgSO}_4}{\text{Pm MgSO}_4 (= 120.4)} + \frac{30.0 \text{ ml} \times 0.100 \text{ M}}{2} \end{aligned}$$

$$\text{mg MgSO}_4 = 112.9$$

Finalmente:

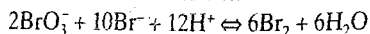
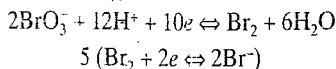
$$\% \text{MgSO}_4 = \frac{0.1129}{0.4588} \times 100 = 24.6$$

Ejemplo 5.22. La sulfanilamida ($\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{NH}_2$), de peso molecular 172.2, es un agente antibacteriano perteneciente al grupo de las sulfamidas. Para su determinación en una muestra de comprimidos se trituraron varios, se pesó una cantidad de 0.300 g, y se disolvió en medio ácido, diluyendo hasta 100 ml con agua destilada. Una alícuota de 25.0 ml de esta disolución se trató con bromato potásico en presencia de KBr en exceso. A continuación, el bromo sobrante se hizo reaccionar con KI en exceso, formándose una cantidad de yodo tal que requirió 9.6 ml de una disolución de tiosulfato 0.0275 M. Si la cantidad de KBrO_3 añadida fue de 0.70 mmol, y se consumieron dos moléculas de bromo por molécula de sulfanilamida, calcular el porcentaje de ingrediente activo en el medicamento analizado.

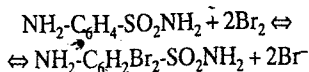
Solución:

Las reacciones implicadas son:

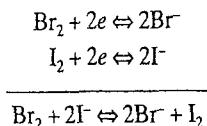
a) Formación de bromo:



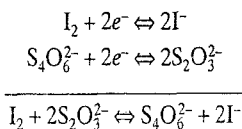
b) Bromación de la sulfanilamida:



c) Reducción del exceso de bromo:



d) Valoración de yodo:



Teniendo en cuenta todas estas reacciones, pueden escribirse las siguientes relaciones:

$$\text{mmol Br}_2 = 3 \times \text{mmol BrO}_3^-$$

Para la valoración por retroceso:

$$\begin{aligned} (\text{mmol Br}_2)_{\text{total}} &= \\ &= 2 \times \text{mmol sulfanil.} + (\text{mmol Br}_2)_{\text{exceso}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\text{mmol Br}_2)_{\text{exceso}} &= (\text{mmol I}_2)_{\text{formado}} = \\ &= \frac{1}{2} \times (\text{mmol S}_2\text{O}_3^{2-})_{\text{consumido}} \end{aligned}$$

Por lo que:

$$\begin{aligned} 3 \times \text{mmol BrO}_3^- &= \\ &= 2 \times \text{mmol sulfanil.} + \frac{1}{2} \times (\text{mmol S}_2\text{O}_3^{2-}) \end{aligned}$$

Sustituyendo los datos del enunciado:

$$\begin{aligned} 3 \times 0.70 \text{ mmol} &= \\ &= 2 \times \frac{\text{mg sulfanil.}}{\text{Pm}} + \frac{1}{2} \times 9.6 \text{ ml} \times 0.275 \text{ M} \end{aligned}$$

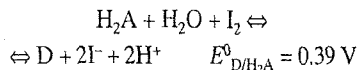
$$\text{mg sulfanil.} = \frac{(2.10 - 1.32) \times 172.2}{2} = 67.2 \text{ mg}$$

Teniendo en cuenta que se valoró la cuarta parte de la muestra, la cantidad de sulfanilamida en la cantidad pesada será de $67.2 \times 4 = 269$ mg, lo que representa una riqueza de:

$$\frac{0.269}{0.300} \times 100 = 89.7\%$$

Valoraciones yodimétricas y yodométricas

Ejemplo 5.23. La vitamina C, ácido ascórbico (H_2A), cuyo peso molecular es 173.1, se oxida a ácido dehidroascórbico (D); a) calcular la constante de equilibrio para la reacción:



b) si una muestra de 125 mg de vitamina C pura se trata con 30.0 ml de KIO_3 0.01 M y 2 g de KI, ¿cuántos mililitros de tiosulfato sódico 0.01 M se gastarán en la valoración del yodo en exceso?

Solución:

a) La constante de equilibrio es:

$$K_c = \frac{[\text{D}] [\text{I}^-]^2 [\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{A}] [\text{I}_2]}$$

En el equilibrio:

$$\begin{aligned} E_{\text{eq}} &= E^0_{\text{D}/\text{H}_2\text{A}} + \\ &+ \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{[\text{D}] [\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{A}]} \right) \\ E_{\text{eq}} &= E^0_{\text{I}_2/\text{I}^-} + \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{[\text{I}_2]}{[\text{I}^-]^2} \right) \end{aligned}$$

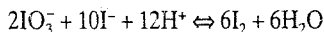
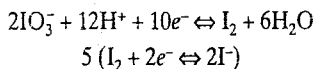
Iguando ambas expresiones queda:

$$\log K_e = \frac{2(0.62 - 0.39)}{0.059} = 7.8$$

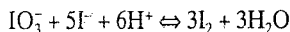
$$3 \times 30.0 \text{ ml} \times 0.01 \text{ M} = \frac{125 \text{ mg}}{173.1} + \frac{V(\text{ml}) \times 0.01 \text{ M}}{2}$$

$$V = 35.6 \text{ ml S}_2\text{O}_3^{2-}$$

b) Las reacciones implicadas son:



Luego:



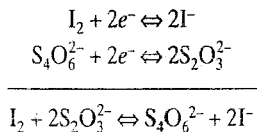
De la reacción entre H_2A e I_2 y de esta última se deduce:

$$\text{mmol I}_2 = \text{mmol H}_2\text{A} = 3 \times \text{mmol IO}_3^-$$

y también:

$$3(\text{mmol IO}_3^-)_{\text{totales}} = \text{mmol H}_2\text{A} + (\text{mmol I}_2)_{\text{exceso}}$$

Adeínas:



Por lo que:

$$\text{mmol S}_2\text{O}_3^{2-} = 2 \times \text{mmol I}_2$$

luego:

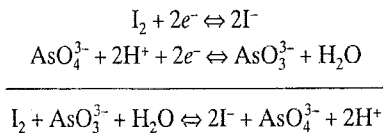
$$(\text{mmol I}_2)_{\text{exceso}} = \frac{\text{mmol S}_2\text{O}_3^{2-}}{2}$$

Sustituyendo los datos del enunciado:

Ejemplo 5.24. Se dispone de una mezcla que está constituida por Na_2HAsO_3 + As_2O_5 + sustancias inertes. Se disuelven 0.2500 g de la misma y se valora con yodo a pH neutro, consumiéndose 15.80 ml de I_2 0.0515 M. A continuación se agrega un exceso de HCl y KI, y el yodo liberado se valora con 20.7 ml de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.1300 M. Calcular el % de As(III) y As(V) expresado como As_2O_3 y As_2O_5 .

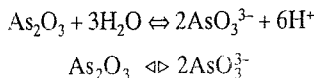
Solución:

Al disolver la muestra se tendrá una mezcla de AsO_3^{3-} y de AsO_4^{3-} . En la primera valoración con I_2 , el As(III) se oxidará a As(V):



Luego: $\text{I}_2 \rightleftharpoons \text{AsO}_3^{3-}$

Como:



A partir de los datos de esta valoración:

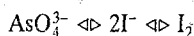
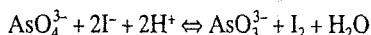
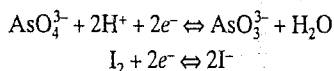
$$\text{mmol I}_2 = 15.80 \text{ ml} \times 0.0515 \text{ M} = 0.814 = \text{mmol AsO}_3^{3-} = \frac{1}{2} \text{mmol As}_2\text{O}_3$$

y por tanto:

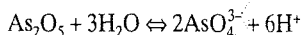
$$\text{mg As}_2\text{O}_3 = \frac{1}{2} \times 0.814 \times 197.8 (= \text{Pm As}_2\text{O}_3) = 80.5$$

$$\% \text{As}_2\text{O}_3 = \frac{80.5}{250.0} \times 100 = 32.2\%$$

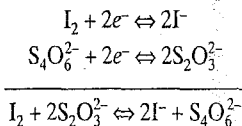
Cuando se agrega un exceso de HCl y KI, todo el As(V), el inicial más el formado en la valoración con yodo, se reduce a As(III):



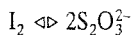
Como:



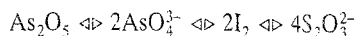
Ahora el I_2 se valora con tiosulfato:



Luego:



Ya que:



puede escribirse:

$$\begin{aligned} 20.7 \text{ ml} \times 0.1300 \text{ M} &= \\ = 2.69 \text{ mmol S}_2\text{O}_3^{2-} &= 0.673 \text{ mmol As}_2\text{O}_5 \end{aligned}$$

y

$$\text{mg As}_2\text{O}_5 = 0.673 \times 229.8 (= \text{Pm As}_2\text{O}_5) = 154.6$$

que corresponden a todo el As(V), el inicial más el formado en la valoración con yodo, como se ha explicado anteriormente.

La cantidad formada a partir del As_2O_3 será:

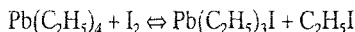
$$80.5 \text{ mg As}_2\text{O}_3 \times \frac{\text{Pm As}_2\text{O}_5}{\text{Pm As}_2\text{O}_3} = 93.5 \text{ mg}$$

Luego restándola de la total:

$$154.6 - 93.5 = 61.1 \text{ mg As}_2\text{O}_5 \text{ iniciales}$$

$$\% \text{As}_2\text{O}_5 = \frac{61.1}{250.0} \times 100 = 24.4\%$$

Ejemplo 5.25. El tetraetilo de plomo, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ ($\text{Pm} = 323.4$) de 25.0 ml de una muestra de gasolina se agitó con 15.0 ml de una disolución de yodo 0.0209 M, produciéndose la siguiente reacción:

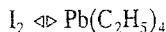


El exceso de I_2 se valoró con 6.1 ml de tiosulfato sódico, que se normalizó del siguiente modo: se pesaron 0.0148 g de yodato potásico, se disolvieron en agua y se añadió 1 g de yoduro potásico, acidulando la disolución con HCl. La disolución resultante gastó 12.0 ml de dicho tiosulfato.

Calcular el peso en gramos de tetraetilo de plomo por litro de gasolina.

Solución:

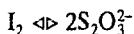
Del enunciado del problema se deduce fácilmente que:



También es obvio que:

$$\begin{aligned} (\text{mmol I}_2)_{\text{totales}} &= \\ = (\text{mmol Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4) &+ (\text{mmol I}_2)_{\text{exceso}} \end{aligned}$$

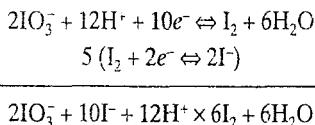
Asimismo, se ha visto ya repetidamente en ejercicios anteriores que:



luego:

$$\begin{aligned} & 15.0 \text{ ml} \times 0.0209 \text{ M} = \\ & = \text{mmol Pb}(\text{C}_2\text{H}_3)_4 + \frac{1}{2} V_{S_2O_3^{2-}} M_{S_2O_3^{2-}} \quad (1) \end{aligned}$$

La normalización del tiosulfato implica las siguientes reacciones:



y por tanto:

$$\begin{aligned} \text{mmol producidos de } I_2 &= 3 \text{ mmol de } IO_3^- = \\ &= 3 \times \frac{14.8 \text{ mg}}{214.0} = 0.207 \end{aligned}$$

Como:

$$\begin{aligned} \text{mmol } I_2 &= 2 \text{ mmol } S_2O_3^{2-} \\ 2 \times 0.207 &= V_{S_2O_3^{2-}} M_{S_2O_3^{2-}} = 12.0 \text{ ml} \times M \\ M &= 0.0345 \text{ mol/l} \end{aligned}$$

Sustituyendo en (1):

$$\begin{aligned} & 15.0 \text{ ml} \times 0.0209 \text{ M} = \\ & = \text{mmol Pb}(\text{C}_2\text{H}_3)_4 + \frac{1}{2} \times 6.1 \text{ ml} \times 0.0345 \end{aligned}$$

La muestra contiene: 0.208 mmol Pb (C₂H₃)₄

Para calcular los miligramos por litro de gasolina:

$$0.208 \times 323.4 = 67.3 \text{ mg Pb}(\text{C}_2\text{H}_3)_4/25 \text{ ml}$$

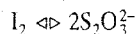
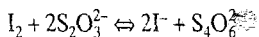
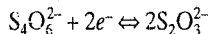
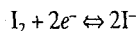
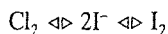
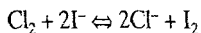
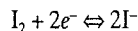
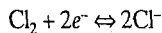
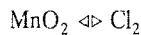
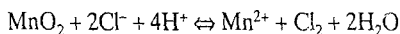
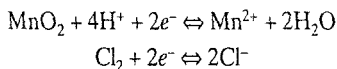
En un litro habrá:

$$67.3 \times \frac{1000}{25} = 2692 \text{ mg} = 2.692 \text{ g}$$

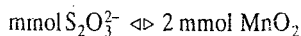
Ejemplo 5.26. Una muestra de 0.2000 g de MnO₂ se trata con HCl concentrado. El cloro liberado se hace pasar a través de una disolución de yoduro potásico, valorándose posteriormente la disolución resultante con tiosulfato sódico 0.1018 M, de la que se gastaron 30.25 ml. Calcular el % de MnO₂ en la muestra.

Solución:

Las reacciones implicadas son:



Por lo tanto:



$$30.25 \text{ ml} \times 0.1018 \text{ M} = \frac{2 \text{ mg } MnO_2}{86.9 (= Pm MnO_2)}$$

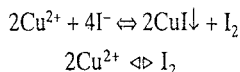
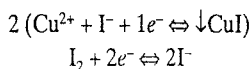
Se tienen: 133.8 mg MnO₂

$$\% MnO_2 = \frac{133.8}{200.0} \times 100 = 66.9\%$$

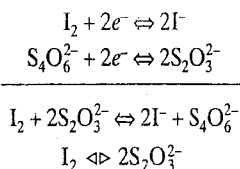
Ejemplo 5.27. Una muestra de hilo de cobre (0.1105 g) se disuelve en ácido nítrico en caliente y se añade un exceso de KI. El yodo liberado se valora con 39.4 ml de tiosulfato. Sabiendo que una muestra de mineral de cobre de 0.2129 g, tratada de la misma forma, requirió 28.4 ml del mismo tiosulfato en su valoración, calcular el % de Cu en el mineral.

Solución:

Una vez disuelto el Cu metálico en ácido nítrico, el Cu^{2+} formado se trata con un exceso de I^- :



El I_2 liberado se valora con tiosulfato:



Luego:



Por lo tanto:

$$\text{mmol Cu} = \frac{110.5}{63.5} (= \text{PatCu}) = 39.4 \text{ ml} \times M_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$$

$$M_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 0.0441$$

Con el mineral:

$$\frac{\text{mg Cu}}{63.5} = 28.4 \text{ ml} \times 0.0441 \text{ M}$$

$$\text{mg Cu} = 79.5$$

Luego:

$$\% \text{ Cu} = \frac{79.5}{212.9} \times 100 = 37.3\%$$

Problemas

Cálculos en el equilibrio

Problema 5.1. Calcular el valor de pH al que será posible oxidar cuantitativamente el Br^- presente en una disolución que contiene inicialmente 0.103 g de NaBr en 100 ml de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.1 M.

$$\text{Res: } \text{pH} = 0.38; \quad [\text{H}^+] \approx 0.42 \text{ M} \quad (\log K_e = 24.4)$$

Problema 5.2. ¿Es cuantitativa la reducción del Fe^{3+} por el I^- según la reacción: $2\text{Fe}^{3+} + 3\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_3^-$? ¿Quedaría enmascarada esta reacción por adición de un fluoruro soluble hasta una concentración final en el equilibrio $[\text{F}^-] = 0.01\text{M}$?

$$\text{Res: } \log K = 7.8 \text{ (es cuantitativa); } \log K = -4.6 \text{ (queda enmascarada)}$$

Dismutación

Problema 5.3. Se tienen 100 ml de $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 0.01 M. Calcular la constante de dismutación en presencia de yoduro. ¿Cuántos gramos de KI hay que añadir para que se produzca dismutación total?

$$\text{Res: } \log K_d = 27.5; 0.664 \text{ g KI}$$

Problema 5.4. Estudiar la posibilidad de dismutación espontánea del cobre (I) en medio cloruro, considerando sólo la precipitación de CuCl .

$$\text{Res: } \log K_d = -7.1$$

Potencial normal condicional

Problema 5.5. Calcular el valor del potencial normal condicional del sistema Ag^+/Ag^0 en medio cianurado, con $[\text{CN}^-] = 1 \text{ M}$, considerando únicamente la formación de complejos.

$$\text{Res: } E^0 = -0.49 \text{ V}$$

Curvas de valoración

Problema 5.6. Se valora una disolución de Fe(III) 0.05 M a pH 1.0 con una disolución patrón de ácido ascórbico (H_2A) 0.0500 M. Determinar la constante de la reacción y calcular los puntos de la curva de valoración correspondientes al 10, 50, 90, 100, 150 y 200% de Fe(III) valorado.

Dato: $\text{D} + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{A} + \text{H}_2\text{O}$; $E^0 = 0.39 \text{ V}$

$$\text{Res: } \log K = 12.9; E, V = 0.83; 0.77; 0.71; 0.48; 0.34; 0.33$$

Problema 5.7. Calcular la constante de equilibrio y los puntos más significativos de la valoración de 50.0 ml de U^{3+} 0.100 M (que pasa a UO_2^{2+} en su forma oxidada) con Ce^{4+} 0.100 M, en medio sulfúrico, considerando que a lo largo de toda la valoración $C_H = 1 \text{ M}$. Elegir el indicador más adecuado.

$$\text{Res: } K_e = \frac{[\text{Ce}^{3+}]^2 [\text{UO}_2^{2+}] [\text{H}^+]^4}{[\text{Ce}^{4+}]^2 [\text{U}^{3+}]} = 10^{37.6}; x = 0.5, E = 0.33 \text{ V}; x = 1, E = 0.70 \text{ V}; x = 1.5, E = 1.14 \text{ V};$$

indicador: difenilamina.

Problema 5.8. Obtener los valores de potencial en el punto de semivaloración y en el punto de equivalencia de la valoración de 25.0 ml de Fe(II) 0.05 M con permanganato potásico 0.0100 M en medio ácido con $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$.

$$\text{Res: } 0.77; 1.39 \text{ V}$$

Valoraciones con permanganato

Problema 5.9. ¿Cuántos miligramos de H_2O_2 contiene una disolución que consume para su valoración 12.0 ml de un KMnO_4 tal que 1.0 ml equivale a 0.0763 g de Fe(II) ?

Res: 278 mg H_2O_2

Problema 5.10. Se disuelve una muestra de 0.695 g de un acero que contiene cromo y manganeso, tratándola adecuadamente en medio ácido para obtener una disolución de Fe(III) , Cr(VI) y Mn(II) . El Mn(II) se valora en presencia de fluoruro con 12.5 ml de KMnO_4 0.0060 M, formándose Mn(III) . La disolución resultante se trata en medio ácido con otra disolución de sulfato ferroso 0.0355 M, gastándose 30.0 ml. Calcular los porcentajes de cromo y manganeso en la muestra.

Res: 2.7% Cr; 2.4% Mn

Problema 5.11. Se normaliza una disolución de permanganato potásico con 0.1212 g de As_2O_3 en medio ácido, gastándose 27.4 ml. A continuación esta disolución se emplea para determinar el contenido de Fe de un mineral aplicando el siguiente procedimiento: una muestra de 0.5936 g se funde en un crisol en presencia de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, se disuelve y se reduce el Fe(III) a Fe(II) con Zn metálico en medio sulfúrico. A continuación se diluye con agua hasta 250 ml. Si una alícuota de 25.0 ml de esta disolución consume 7.6 ml de la disolución de permanganato anterior, ¿cuál es el porcentaje de hierro en el mineral expresado como % Fe_2O_3 ?

Res: 92.0%

Valoraciones con Ce(IV)

Problema 5.12. Una muestra de oxalato sódico puro que pesa 0.1500 g se disuelve en ácido sulfúrico diluido y se valora con 43.2 ml de sulfato cérico. ¿Cuál es la concentración de la disolución de Ce(IV) ? ¿Cuántos gramos de $\text{Ce(SO}_4)_2 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($P_m = 632.6$) deberían disolverse para preparar 500 ml de disolución de esa concentración?

Res: 0.052 M; 16.447 g

Problema 5.13. Se disuelven en agua 2.486 g de molibdato amónico ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) diluyendo a 250 ml. A 50.0 ml de esta disolución se le añaden otros 50.0 ml de ácido clorhídrico 4 M, 3 ml de ácido fosfórico concentrado, y se calienta. Seguidamente, el molibdato se reduce con plata metálica, obteniéndose 500 ml de una disolución de Mo(V) . Por último, cinco alícuotas de 25.0 ml de esta disolución se valoran con Ce(IV) 0.0986 M en presencia de ferroína, consumiéndose un volumen medio de 14.7 ml. Determinar la cantidad de Mo(VI) presente en la muestra expresada como % MoO_3 .

Res: 12.1%

Valoraciones con dicromato

Problema 5.14. Una muestra de un mineral de cromo contiene el 27.4% de Cr_2O_3 . Si se funden 0.1832 g con peróxido sódico y se disuelven en ácido, ¿cuántos gramos de $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hay que añadir para que el exceso de Fe(II) requiera 15.0 ml de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.0725 M?

Res: 3.336 g

Problema 5.15. Se precipita en sodio de una muestra de 5.300 g de acetato de uranilo y cinc. A continuación se separa el precipitado y se disuelve en medio ácido, reduciendo posteriormente el UO_2^{2+} a U^{4+} con amalgama de cinc. La disolución obtenida se valora seguidamente con dicromato potásico 0.018 M, consumiéndose 14.5 ml. Escribir ajustada la reacción de valoración. ¿Cuál es el porcentaje de Na^+ en la muestra?

Res: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3\text{U}^{4+} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{UO}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O}$; 0.11% Na

Valoraciones con bromato potásico

Problema 5.16. Una muestra de ácido metacrílico ($\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$) pesa 0.4586 g. Para determinar su pureza se trata en medio ácido dicha cantidad con 15.0 ml de una disolución de KBrO_3 en presencia de un exceso de KBr . El bromo producido reacciona con el compuesto orgánico y el sobrante se hace reaccionar seguidamente con KI , liberándose una cantidad de yodo tal que se requieren 11.7 ml de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.1351 M para su valoración con almidón como indicador. El procedimiento se repite sobre un blanco, gastándose 28.3 ml de la disolución de tiosulfato. ¿Cuál es el porcentaje de ácido metacrílico en la muestra?

Res: 21.0%

Problema 5.17. El fenol reacciona con el bromato potásico para formar tribromofenol ($\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{OH}$). En el análisis de una muestra industrial se hace uso de esta reacción para determinar el contenido de fenol, tratando 25.0 de disolución con 40.0 ml de KBrO_3 0.050 M en presencia de 2.0 g de KBr . Tras la bromación, el exceso de Br_2 se reduce con KI y el yodo formado se valora con 36.0 ml de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.100 M. ¿Cuál es la concentración de fenol en la muestra expresada en mg ml^{-1} ?

Res: 5.3 mg ml^{-1}

Yodimetrías y yodometrías

Problema 5.18. Se analiza una muestra de antimonita (sulfuro de antimonio (III)) disolviendo 1.580 g en HCl concentrado y caliente. Una vez eliminado el sulfuro de hidrógeno, la muestra se diluye a 100 ml con agua destilada en presencia de ácido tartárico, formándose el complejo $\text{SbOC}_4\text{H}_7\text{O}_6^-$ fácilmente oxidable por el yodo. Finalmente, se valora con una disolución de yodo, 1.0 ml de la cual equi-

vale a 2.5 ml de tiosulfato sódico 0.250 M. Si se consumieron 23.5 ml de dicha disolución, ¿cuál es la riqueza de la muestra en antimonio? ¿A qué porcentaje de Sb_2O_3 corresponde dicha riqueza?

Res: 56.6% Sb; 67.7% Sb_2O_3

Problema 5.19. La reacción $\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 6\text{H}^+ \leftrightarrow 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ puede utilizarse para normalizar disoluciones de ácidos fuertes (Vogel, 1989). Este procedimiento se aplicó a una disolución acuosa de ácido perclórico, 25.0 ml de la cual se trataron con 25.0 ml de KIO_3 0.020 M en presencia de 10.0 ml de KI al 10%. Seguidamente, el yodo liberado se valoró con una disolución de tiosulfato sódico 0.100 M con almidón como indicador, consumiéndose 15.6 ml. ¿Cuál era el pH de la disolución valorada?

Res: pH 1.2

Problema 5.20. Se tiene una mezcla sólida constituida únicamente por KMnO_4 y K_2CrO_4 . Cuando se tratan 0.1300 g de dicha muestra en disolución ácida con KI se produce una cantidad de yodo suficiente como para que reaccione con 29.5 ml de tiosulfato 0.100 M. Calcular el porcentaje de Cr y Mn en la muestra.

Res: 19.6% Cr, 19.8% Mn

Problema 5.21. Se determina el azufre de una muestra de 2.005 g de acero desprendiéndolo como sulfuro de hidrógeno, que se recoge y valora con 2.3 ml de una disolución de yodo 0.0500 M. ¿Cuál es el porcentaje de azufre en el acero? ¿A cuántos gramos de As_2O_3 equivale 1.0 ml de la disolución de yodo empleada? ¿Cuántos mililitros de la disolución de yodo serán reducidos por 40.0 ml de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 1.0 ml del cual equivale a 0.0065 g de Cu?

Res: 3.7 mg S; 0.005 g As_2O_3 ; 40.8 ml I_2

Problema 5.22. Se determina el oxígeno disuelto en una muestra de agua por el método de Winkler: se añaden 2.0 ml de una disolución de Mn^{2+} 0.02 M a 25.0 ml de agua y se hace precipitar el hidróxido de manganeso por adición de NaOH. En estas condiciones, el oxígeno disuelto oxida a una parte de dicho hidróxido a $\text{Mn}(\text{OH})_3$. A continuación se añade un exceso de NaI, formándose una cantidad de yodo equivalente a 11.7 ml de tiosulfato sódico 0.100 M. Calcular la concentración de oxígeno en el agua, en mg O_2 /ml.

Res: 0.37 mg O_2 /ml

APÉNDICES

1. Constantes de disociación ácida
2. Diagramas $\log C = f(\text{pH})$
3. Disoluciones reguladoras
4. Patrones primarios ácido-base
5. Indicadores ácido-base
6. Constantes de formación de complejos
7. Diagramas $\log C = f(\text{pL})$
8. Productos de solubilidad
9. Reactivos precipitantes
10. Potenciales normales o formales
11. Indicadores redox
12. Patrones primarios redox y principales aplicaciones

APÉNDICE 1

Constantes de disociación ácida*

En esta tabla se presentan los valores de las constantes de disociación ácida de los ácidos conjugados, en forma de pK_a , para algunas sustancias ordenadas alfabéticamente.

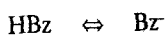
Acético, ácido		CH_3COOH	HAc
4.8			
$\text{HAc} \rightleftharpoons \text{Ac}^-$			
Alanina		$\text{CH}_3\text{CHNH}_2\text{COOH}$	HAla
2.3	9.8		
$\text{H}_2\text{Ala}^+ \rightleftharpoons \text{HAla} \rightleftharpoons \text{Ala}^-$			
Amoniaco		NH_3	
9.2			
$\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3$			
Anilina		$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	
4.6			
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+ \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$			
Arginina		$\text{NH}_2\text{C}(\text{NH})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHNH}_2\text{COOH}$	H_2Arg
1.9	9.0	12.5	
$\text{H}_3\text{Arg}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Arg} \rightleftharpoons \text{HArg}^- \rightleftharpoons \text{Arg}^{2-}$			
Arsénico, ácido		H_3AsO_4	
2.2	7.0	11.5	
$\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{AsO}_4^- \rightleftharpoons \text{HAsO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{AsO}_4^{3-}$			
Arsenioso, ácido		HAsO_2	
9.2			
$\text{HAsO}_2 \rightleftharpoons \text{AsO}_2^-$			
Asparagina		$\text{NH}_2\text{COCH}_2\text{CHNH}_2\text{COOH}$	HAsn
2.0	8.8		
$\text{H}_2\text{Asn}^+ \rightleftharpoons \text{HAsn} \rightleftharpoons \text{Asn}^-$			
Aspártico, ácido		$\text{HOOCCH}_2\text{CHNH}_2\text{COOH}$	H_2Asp
2.0	3.9	10.0	
$\text{H}_3\text{Asp}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Asp} \rightleftharpoons \text{HAsp}^- \rightleftharpoons \text{Asp}^{2-}$			

Benzoico, ácido



HBz

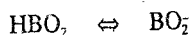
4.2



Bórico, ácido

(HBO₂)

9.2

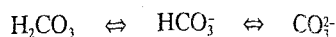


Carbónico, ácido



6.4

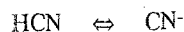
10.3



Cianhídrico, ácido



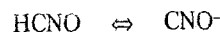
9.2



Ciánico, ácido



3.6



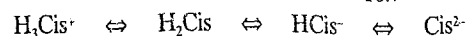
Cisteína

H₂Cis

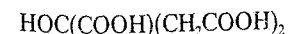
1.8

8.4

10.7



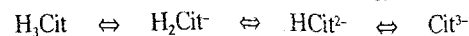
Cítrico, ácido

H₃Cit

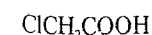
3.2

4.8

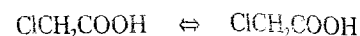
6.4



Cloroacético, ácido



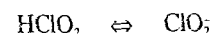
2.9



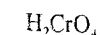
Cloroso, ácido



2.0



Crómico, ácido

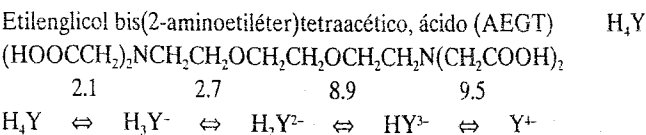
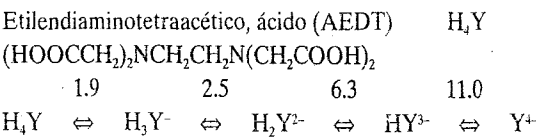
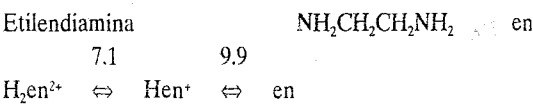
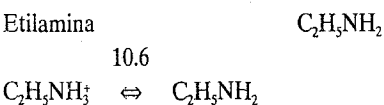
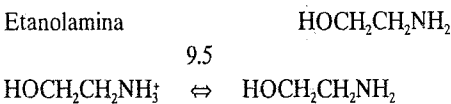
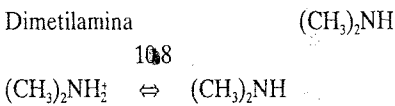
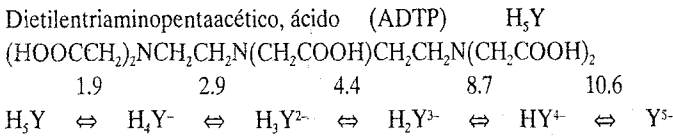
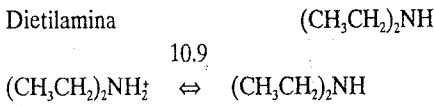
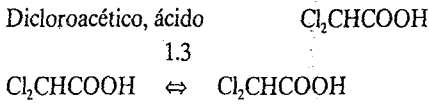
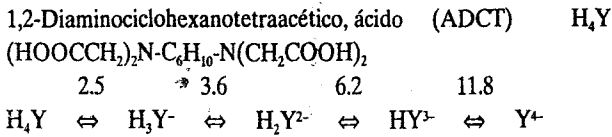


-1

6.5



(...)



Fenilalanina		$C_6H_5-CH_2CHNH_2COOH$	H ₂ Fen
1.8	9.3		
$H_2Fen \rightleftharpoons HFen \rightleftharpoons Fen^-$			
Fenol		C_6H_5OH	
10.0			
$C_6H_5OH \rightleftharpoons C_6H_5O^-$			
Fluorhídrico, ácido		HF	
3.2			
$HF \rightleftharpoons F^-$			
Fórmico, ácido		HCOOH	
3.7			
$HCOOH \rightleftharpoons HCOO^-$			
Fosfórico, ácido		H_3PO_4	
2.1	7.2	12.3	
$H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2PO_4^- \rightleftharpoons HPO_4^{2-} \rightleftharpoons PO_4^{3-}$			
Fosforoso, ácido		H_3PO_3	
2.0	6.6		
$H_3PO_3 \rightleftharpoons H_2PO_3^- \rightleftharpoons HPO_3^{2-}$			
Ftálico, ácido		$C_6H_4(COOH)_2$	H ₂ Ph
2.9	5.4		
$H_2Ph \rightleftharpoons HPh^- \rightleftharpoons Ph^{2-}$			
Fumárico, ácido		$HOOCCH=CHCOOH$	H ₂ Fum
3.1	4.6		
$H_2Fum \rightleftharpoons HFum^- \rightleftharpoons Fum^{2-}$			
Glicina		NH_2CH_2COOH	H ₂ Gli
2.3	9.8		
$H_2Gli^+ \rightleftharpoons HGli \rightleftharpoons Gli^-$			
Glutámico, ácido		$HOOCCH_2CH_2CHNH_2COOH$	H ₂ Glu
2.1	4.2	9.7	
$H_2Glu^+ \rightleftharpoons H_2Glu \rightleftharpoons HGlu^- \rightleftharpoons Glu^{2-}$			
Glutamina		$NH_2COCH_2CH_2CHNH_2COOH$	H ₂ Gln
2.2	9.1		
$H_2Gln^+ \rightleftharpoons HGln \rightleftharpoons Gln^-$			

Glutámico, ácido	HOOC(CH ₂) ₃ COOH	H ₂ GI
4.3	5.4	
H ₂ GI ⇌ HGI ⁻ ⇌ GI ²⁻		
Hidracina	N ₂ H ₄	
8.0		
N ₂ H ₃ ⁺ ⇌ N ₂ H ₄		
2-Hidroxi-etilendiaminotriacético, ácido (AHEDT)	H ₃ Y	
(HOOCCH ₂) ₂ NCH ₂ CH ₂ N(CH ₂ COOH)CH ₂ CH ₂ OH		
2.7	5.4	9.8
H ₃ Y ⇌ H ₂ Y ⁻ ⇌ HY ²⁻ ⇌ Y ³⁻		
Hidroxilamina	NH ₂ OH	
6.0		
NH ₃ OH ⁺ ⇌ NH ₂ OH		
Hipobromoso, ácido	HOBr	
8.7		
HOBr ⇌ BrO ⁻		
Hipocloroso, ácido	HOCl	
7.5		
HOCl ⇌ ClO ⁻		
Hipofosforoso, ácido	H ₃ PO ₂	
1.1		
H ₃ PO ₂ ⇌ H ₂ PO ₂ ⁻		
Hipoyodoso, ácido	HOI	
11.0		
HOI ⇌ IO ⁻		
Histidina	C ₃ H ₃ N ₂ -CH ₂ CHNH ₂ COOH	HHis
1.8	6.0	9.2
H ₃ His ²⁺ ⇌ H ₂ His ⁺ ⇌ HHis ⇌ His ⁻		
Iminodiacético, ácido	NH(CH ₂ COOH) ₂	H ₂ Y
2.7	9.5	
H ₂ Y ⇌ HY ⁻ ⇌ Y ²⁻		

Isoleucina		$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHNH}_2\text{COOH}$	Hlle
2.3	9.7		
H_2Ile^+	\Leftrightarrow	Hlle	\Leftrightarrow
		Ile ⁻	
Láctico, ácido		$\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$	
	3.9		
$\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$	\Leftrightarrow	$\text{CH}_3\text{CHOHCOO}^-$	
Leucina		$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHNH}_2\text{COOH}$	HLeu
2.3	9.7		
H_2Leu	\Leftrightarrow	HLeu	\Leftrightarrow
		Leu ⁻	
Lisina		$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CHNH}_2\text{COOH}$	HLis
2.2	8.9		
H_2Lis^+	\Leftrightarrow	HLis	\Leftrightarrow
		Lis ⁻	
Maleico, ácido		$\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	H_2Ma
1.9	6.3		
H_2Ma	\Leftrightarrow	HMa^-	\Leftrightarrow
		Ma^{2-}	
Málico, ácido		$\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$	H_2Mac
3.4	5.1		
H_2Mac	\Leftrightarrow	HMac^-	\Leftrightarrow
		Mac^{2-}	
Malónico, ácido		$\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	H_2Mal
2.8	5.7		
H_2Mal	\Leftrightarrow	HMal^-	\Leftrightarrow
		Mal^{2-}	
Metilamina		CH_3NH_2	
10.7			
CH_3NH_3^+	\Leftrightarrow	CH_3NH_2	
Metionina		$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CHNH}_2\text{COOH}$	HMt
2.1	9.3		
H_2Met^+	\Leftrightarrow	HMt	\Leftrightarrow
		Met ⁻	
Nitrilotriacético, ácido (ANT)		$\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3$	H_3Y
2.0	2.6	9.8	
H_3Y	\Leftrightarrow	H_2Y^-	\Leftrightarrow
		HY^{2-}	\Leftrightarrow
		Y^{3-}	
Nitroso, ácido		HNO_2	
3.3			
HNO_2	\Leftrightarrow	NO_2^-	

Oxálico, ácido	HOCCOOH	H ₂ C ₂ O ₄
1.3	4.3	
H ₂ C ₂ O ₄	⇌ H ₂ C ₂ O ₄	⇌ C ₂ O ₄ ²⁻
Oxina	(8-HIDROXIQUINOLEINA)	HR
5.0	10.0	
H ₂ R ⁺	⇌ HR	⇌ R ⁻
Picolínico, ácido	(PIRIDIN-2-CARBOXÍLICO)	C ₅ NH ₄ COOH
5.2		
C ₅ NH ₄ COOH	⇌ C ₅ NH ₄ COO ⁻	
Piridina	C ₅ H ₅ N	
5.2		
C ₅ H ₅ NH ⁺	⇌ C ₅ H ₅ N	
Prolina	(C ₄ H ₈ N)COOH	HPro
1.9	10.6	
H ₂ Pro ⁺	⇌ HPro	⇌ Pro ⁻
Propiónico, ácido	C ₂ H ₅ COOH	
4.9		
C ₂ H ₅ COOH	⇌ C ₂ H ₅ COO ⁻	
Salicílico, ácido	C ₆ H ₄ OH-COOH	
3.0		
C ₆ H ₄ OH-COOH	⇌ C ₆ H ₄ OH-COO ⁻	
Serina	HOCH ₂ CHNH ₂ COOH	HSer
2.2	9.2	
H ₂ Ser ⁺	⇌ HSer	⇌ Ser ⁻
Succínico, ácido	HOOCCH ₂ CH ₂ COOH	H ₂ Suc
4.2	5.6	
H ₂ Suc	⇌ HSuc ⁻	⇌ Suc ²⁻
Sulfámico, ácido	NH ₂ SO ₃ H	
1.0		
NH ₂ SO ₃ H	⇌ NH ₂ SO ₃ ⁻	
Sulfhídrico, ácido	H ₂ S	
7.0	13.0	
H ₂ S	⇌ HS ⁻	⇌ S ²⁻

Sulfúrico, ácido		H_2SO_4			
	2.0				
H_2SO_4	\rightarrow	HSO_4^-	\Leftrightarrow	SO_4^{2-}	
Sulfuroso, ácido		H_2SO_3			
	1.8		7.2		
H_2SO_3	\Leftrightarrow	HSO_3^-	\Leftrightarrow	SO_3^{2-}	
Tartárico, ácido		$\text{HOOCCH(OH)CH(OH)COOH}$		H_2Tar	
	3.0		4.4		
H_2Tar	\Leftrightarrow	HTar^-	\Leftrightarrow	Tar^{2-}	
Tetraetilenpentamina (TETREN)		$(\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$		Y	
	2.7	4.7	8.1	9.0	9.5
H_3Y^{5+}	\Leftrightarrow	H_4Y^{4+}	\Leftrightarrow	H_3Y^{3+}	\Leftrightarrow
			\Leftrightarrow	H_2Y^{2+}	\Leftrightarrow
				\Leftrightarrow	HY^+
					\Leftrightarrow
					Y
Tirosina		$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CHNH}_2\text{COOH}$		H_2Tir	
	2.2	9.1	10.0		
H_3Tir^+	\Leftrightarrow	H_2Tir	\Leftrightarrow	HTir^-	\Leftrightarrow
				\Leftrightarrow	Tir^{2-}
Treonina		$\text{CH}_3\text{CH(OH)CHNH}_2\text{COOH}$		HTre	
	2.1	9.1			
H_2Tre^+	\Leftrightarrow	HTre	\Leftrightarrow	Tre^-	
Triaminotrietilamina (TREN)		$(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$		Y	
	8.6	9.7	10.4		
H_3Y^{3+}	\Leftrightarrow	H_2Y^{2+}	\Leftrightarrow	HY^+	\Leftrightarrow
				\Leftrightarrow	Y
Tricloroacético, ácido		Cl_3CCOOH			
	0.9				
Cl_3CCOOH	\Leftrightarrow	Cl_3CCOO^-			
Trietanolamina		$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$		Tea	
	7.8				
HTea^+	\Leftrightarrow	Tea			
Trietilamina		$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$			
	10.7				
$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{NH}^+$	\Leftrightarrow	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$			
Trietilentetraamina (TRIEN)		$\text{NH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{NHCH}_2)_2\text{CH}_2\text{NH}_2$		Y	
	3.3	6.7	9.2	9.9	
H_4Y^{4+}	\Leftrightarrow	H_3Y^{3+}	\Leftrightarrow	H_2Y^{2+}	\Leftrightarrow
				\Leftrightarrow	HY^+
					\Leftrightarrow
					Y

Trimetilamina	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	
$(\text{CH}_3)_3\text{NH}^+$	\rightleftharpoons	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$
	9.8	
Tris-hidroximetilaminometano	$(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$	Tris
HTris ⁺	\rightleftharpoons	Tris
	8.1	
Valina	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCHNH}_2\text{COOH}$	HVal
H_2Val^+	\rightleftharpoons	HVal \rightleftharpoons Val ⁻
	2.3	9.7
Yódico, ácido	HIO_3	
HIO_3	\rightleftharpoons	IO_3^-
	0.8	

* Datos tomados de Ringbom, 1979; Ramette, 1981, y Dean, 1992.

APÉNDICE 2

Diagramas $\log C = f(\text{pH})$

En el equilibrio ácido-base, los diagramas logarítmicos se obtienen representando las ecuaciones generales del sistema, teniendo en cuenta la concentración inicial y la constante o constantes de acidez, en función del pH.

Para un sistema *monoprótico*, dichas ecuaciones son:

$$[\text{HA}] = \frac{C_i[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a} \quad \text{y} \quad [\text{A}^-] = \frac{C_i K_a}{[\text{H}^+] + K_a}$$

En las regiones de pH que se indican, estas ecuaciones toman la forma logarítmica que aparece en la siguiente tabla:

Región	$\log [\text{HA}] =$	$\log [\text{A}^-] =$
$\text{pH} \ll \text{p}K_a$	$\log C_i$	$\log C_i K_a + \text{pH}$
$\text{pH} \gg \text{p}K_a$	$\log \frac{C_i}{K_a} - \text{pH}$	$\log C_i$

Por otra parte, en el punto $\text{pH} = \text{p}K_a$, denominado *punto del sistema*, ambas especies cumplen la ecuación:

$$\log [\text{HA}] = \log [\text{A}^-] = \log C_i - 0.30$$

La representación de estas ecuaciones sobre unos ejes $X = \text{pH}$ e $Y = \log C$ proporciona líneas rectas de pendiente $+1$, -1 o 0 en las zonas en las que se cumplen las aproximaciones señaladas, así como líneas curvas para valores de pH cercanos a $\text{p}K_a$, donde no se cumplen dichas aproximaciones. A $\text{pH} = \text{p}K$, las curvas se cortan 0.30 unidades por debajo de la horizontal que pasa por $\log C_i$.

Como ejemplo, en la figura A2.1 se muestra un diagrama logarítmico para el sistema HA/A^-

supuesto $\text{p}K_a = 6.0$ y $C_i = 0.01$ M. Dicho diagrama se ha completado con las diagonales que representan la variación de la concentración de H^+ y de OH^- en función del pH.

El diagrama permite apreciar rápidamente cuál es la especie del sistema que predomina en la disolución a un determinado valor o región de pH. Además, es posible calcular las concentraciones de todas las especies en equilibrio a un pH fijo, sin más que trazar una vertical por el mismo y leer en el eje de $\log C$ los valores que corresponden a los puntos de corte de dicha vertical con las líneas del sistema. Asimismo, puede utilizarse el diagrama para calcular gráficamente el pH de una disolución de concentración C_i del ácido o la base del sistema representado. Para ello, es necesario establecer el balance protónico y buscar el punto del diagrama que satisface esta ecuación.

Por ejemplo, para calcular el pH de una disolución 0.01 M del ácido HA, se establece el balance protónico:

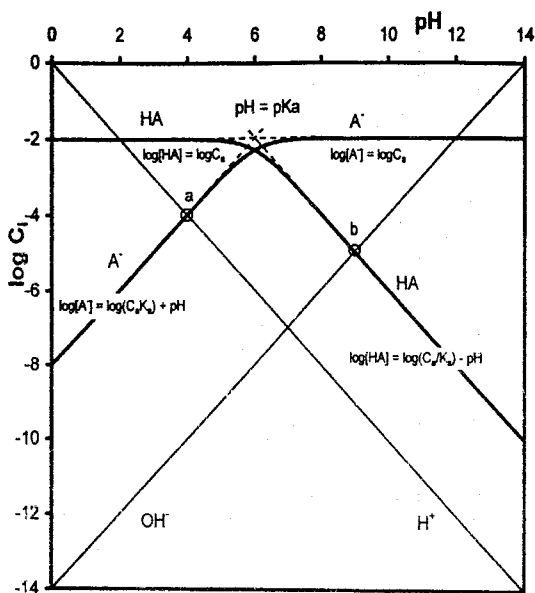
$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$$

y se busca la solución de esta ecuación en la zona de predominio de la especie disuelta (a la izquierda de $\text{p}K_a$). Puede apreciarse que en dicha zona: $[\text{A}^-] \gg [\text{OH}^-]$, por lo que queda: $[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$, que es el punto de corte de la diagonal de H^+ con la línea de la especie A^- en esa zona (punto a). Para una concentración 0.01 M de HA se obtiene $\text{pH} = 4.0$.

En caso de disolver la base A^- , el balance protónico es:

$$[\text{HA}] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$$

Ahora, en la zona de predominio de A^- (a la derecha de $\text{p}K_a$), $[\text{HA}] \gg [\text{H}^+]$, por lo que se


 FIGURA A2.1. Diagrama $\log C = f(\text{pH})$ para el sistema HA/A^- 0.01 M con $\text{p}K_a = 6.0$.

cumple: $[\text{HA}] = [\text{OH}^-]$, que corresponde al punto de corte de la diagonal de OH^- con la línea de la especie HA en esa zona (punto b). Para una concentración 0.01 M de A^- se obtiene $\text{pH} = 9.0$.

Para un sistema diprótico $\text{H}_2\text{A}/\text{HA}^-/\text{A}^{2-}$, las ecuaciones generales son [2.43]:

$$[\text{H}_2\text{A}] = \frac{C_i [\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2}$$

$$[\text{HA}^-] = \frac{C_i K_1 [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2}$$

$$[\text{A}^{2-}] = \frac{C_i K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1 [\text{H}^+] + K_1 K_2}$$

Al igual que en el sistema anterior, estas ecuaciones toman la forma logarítmica que aparece en la siguiente tabla para las regiones de pH que se indican:

Región	$\log [\text{H}_2\text{A}] =$	$\log [\text{HA}^-] =$	$\log [\text{A}^{2-}] =$
$\text{pH} \ll \text{p}K_1$	$\log C_i$	$\log C_i K_1 + \text{pH}$	$\log C_i K_1 K_2 + 2\text{pH}$
$\text{p}K_1 \ll \text{pH} \ll \text{p}K_2$	$\log \frac{C_i}{K_1} - \text{pH}$	$\log C_i$	$\log C_i K_2 + \text{pH}$
$\text{pH} \gg \text{p}K_2$	$\log \frac{C_i}{K_1 K_2} - 2\text{pH}$	$\log \frac{C_i}{K_2} - \text{pH}$	$\log C_i$

Ahora existen dos *puntos del sistema*, para $\text{pH} = \text{p}K_1$ y $\text{pH} = \text{p}K_2$. En el primer caso se cumple la ecuación:

$$\log [\text{H}_2\text{A}] = \log [\text{HA}^-] = \log C_i - 0.30$$

y en el segundo:

$$\log [\text{HA}^-] = \log [\text{A}^{2-}] = \log C_i - 0.30$$

De este modo, las líneas de las especies indicadas se cortan en estos puntos 0.30 unidades por debajo de la horizontal que pasa por $\log C_i$. En estos sistemas, la representación de las ecuaciones logarítmicas sobre los ejes anteriores proporciona líneas rectas de pendiente +2, -2, +1, -1 o 0 en las zonas en las que se cumplen las aproximaciones señaladas, así como líneas curvas para valores de pH cercanos a $\text{p}K_1$ y $\text{p}K_2$, donde no se cumplen dichas aproximaciones.

Como ejemplo, en la figura A2.2 se muestra un diagrama logarítmico para un sistema diprótico con $\text{p}K_1 = 4.0$, $\text{p}K_2 = 8.0$ y $C_i = 0.01 \text{ M}$.

Para calcular el pH de una disolución 0.01 M del ácido H_2A , se establece el balance protónico:

$$[\text{H}^+] = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

y se busca la solución de esta ecuación en la zona de predominio de la especie disuelta (a la izquierda de $\text{p}K_1$). Puede apreciarse que en dicha zona: $[\text{HA}^-] \gg [\text{A}^{2-}] \gg [\text{OH}^-]$, por lo que queda: $[\text{H}^+] = [\text{HA}^-]$, que es el punto de corte de la diagonal de H^+ con la línea de la especie HA^- en esa zona (punto a). Para una concentración 0.01 M de HA se obtiene $\text{pH} = 3.0$.

En caso de disolver la base A^{2-} , el balance protónico es:

$$2[\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$$

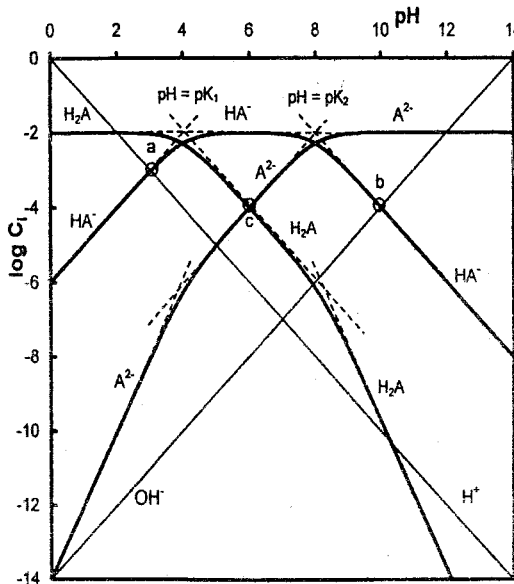
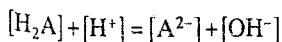


FIGURA A2.2. Diagrama $\log C = f(\text{pH})$ para el sistema $\text{H}_2\text{A} / \text{HA}^- / \text{A}^{2-}$ 0.01 M con $\text{p}K_1 = 4.0$ y $\text{p}K_2 = 8.0$.

Ahora, en la zona de predominio de A^{2-} (a la derecha de pK_2), $[H_2A] \gg [HA^-] \gg [H^+]$, por lo que se cumple: $[H_2A] = [OH^-]$, que corresponde al punto de corte de la diagonal de OH^- con la línea de la especie H_2A en esa zona (punto b). Para una concentración 0.01 M de A^- se obtiene $pH = 10.0$.

Por último, para calcular el pH de una disolución de la especie intermedia, HA^- , se establece el balance protónico:



y se busca la solución en la zona central del diagrama, es decir, a pH comprendidos entre pK_1 y pK_2 . En este caso, $[H_2A] \gg [H^+]$ y $[A^{2-}] \gg [OH^-]$, por lo que se cumple: $[H_2A] = [A^{2-}]$, que es la condición que señala el punto c. En dicho punto $pH = 6.0$.

Si se consideran los sistemas tripróticos o tetrapróticos, llegan a establecerse ecuaciones y representaciones análogas a las anteriores, aun-

que las pendientes de las rectas obtenidas pueden alcanzar ahora valores absolutos de 3 o 4. Como ejemplo, puede observarse el diagrama de la figura A2.6. Puede consultarse la bibliografía (Vicente Pérez, 1979) para estudiar otros sistemas, así como para un conocimiento más profundo de los cálculos gráficos.

Soluciones gráficas de algunos ejemplos

Ejemplo 1. Resolver gráficamente los apartados a) y c) del Ejemplo 2.3.

Solución:

a) Se representan los diagramas logarítmicos del sistema del catión piridinio, $C_5H_5NH^+$, con $pK_a = 5.2$, a las dos concentraciones planteadas: 0.01 y 10^{-4} M (figura A2.3).

La ecuación del balance protónico es: $[H^+] = [C_5H_5N] + [OH^-]$, observándose en la zona de

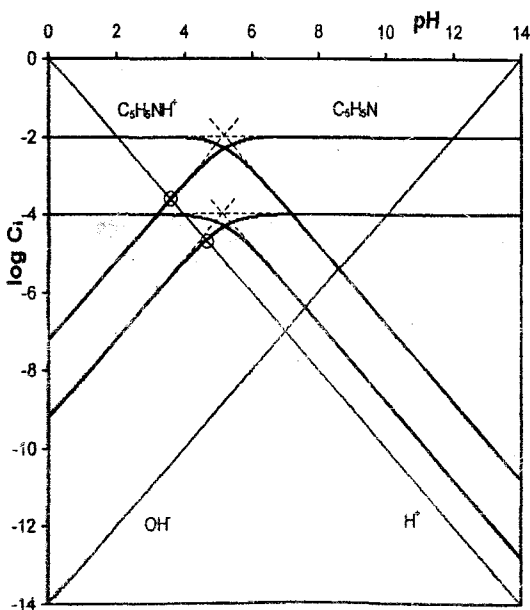


FIGURA A2.3. Diagramas logarítmicos del sistema del catión piridinio a $\log C_i = 2$ y 4.

predominio de la especie disuelta que se cumple la igualdad $[H^+] = [C_3H_5N]$, correspondiendo a los puntos señalados en el diagrama para cada concentración inicial. Así, para $C_i = 0.01$ M, puede calcularse gráficamente el valor de $pH = 3.6$, y para $C_i = 10^{-4}$ M, $pH = 4.7$, que coinciden con los calculados matemáticamente en el Ejemplo 2.3. Debe hacerse notar que para la concentración más baja, el punto de corte se encuentra situado en una de las líneas curvas del diagrama, como corresponde a la ecuación de segundo grado utilizada en la resolución matemática. Debido a que estas líneas se trazan a mano alzada, de forma aproximada, debe tenerse mucho cuidado al realizar cálculos gráficos en esta región. En caso de discrepancia, los resultados matemáticos son siempre más exactos.

b) En la figura A2.4 se han representado los diagramas logarítmicos del sistema del ácido bórico, con $pK_1 = 9.2$ y $pK_2 = 4.3$, para una concentración inicial C_i indicada.

Como se pide calcular el pH de las disoluciones de la base BO_2^- , se plantea el balance pro-

tónico de dicha especie disuelta: $[HBO_2] + [H^+] = [OH^-]$. Como puede observarse, para ambas concentraciones se cumple: $[HBO_2] = [OH^-]$, igualdad que satisfacen los puntos señalados. Para una concentración 0.01 M, $pH = 10.6$, valor que coincide con el calculado matemáticamente en el Ejercicio 2.3. Por otro lado, al igual que ocurría en el caso anterior, para la concentración 10^{-4} M, el punto calculado se encuentra situado en una de las regiones curvas del diagrama, siendo $pH = 9.5$.

Ejemplo 2. Resolver gráficamente el apartado d) del Ejemplo 2.5.

Solución:

En la figura A2.5 se ha representado el diagrama logarítmico del sistema del ácido oxálico, con $pK_1 = 1.3$ y $pK_2 = 4.3$, para una concentración 0.01 M.

Para calcular el pH de una disolución de ácido oxálico se plantea el balance protónico:

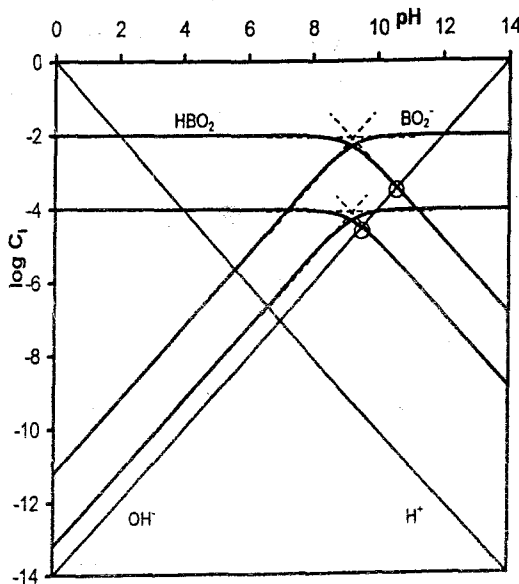


FIGURA A2.4. Diagramas logarítmicos del sistema del ácido bórico a $\log C_i = 2$ y 4 .

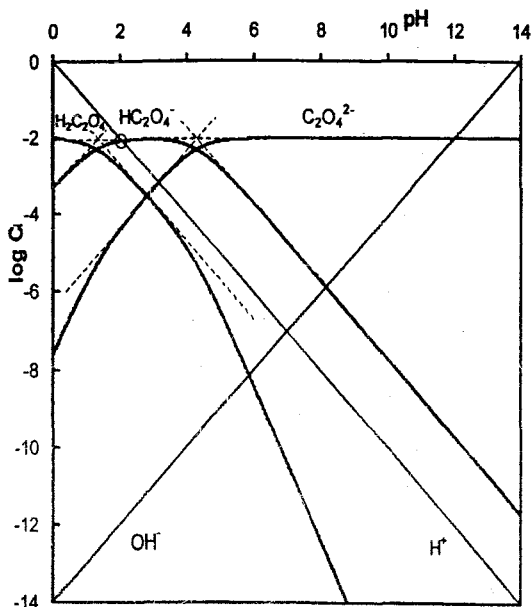


FIGURA A2.5. Diagrama logarítmico del sistema del ácido oxálico a $\log C_i = 2$.

$[H^+] = [HC_2O_4^-] + 2[C_2O_4^{2-}] + [OH^-]$. Se aprecia que en la región de la izquierda del diagrama se cumple: $[H^+] = [HC_2O_4^-]$, que corresponde al punto señalado, siendo $pH = 2.1$. Puede observarse que, en este caso, debido a la elevada disociación del ácido, la especie que predomina en la disolución es la siguiente más disociada y no la especie disuelta.

Una vez conocido el pH , las concentraciones de las especies en equilibrio se calculan trazando la vertical del diagrama en ese punto y leyendo los resultados para cada especie en el eje de $\log C_i$. Así, los valores encontrados han sido:

$$[HC_2O_4^-] \approx 10^{-2.1} M = 7.9 \times 10^{-3} M$$

$$[H_2C_2O_4] \approx 10^{-2.8} M = 1.6 \times 10^{-3} M$$

$$[C_2O_4^{2-}] \approx 10^{-4.3} M = 5.0 \times 10^{-5} M$$

Este último resultado coincide exactamente con el calculado matemáticamente en el

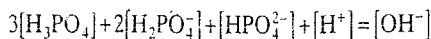
Ejemplo 2.5. No así las concentraciones anteriores, que únicamente son parecidas, debido a la menor exactitud del cálculo gráfico.

Ejemplo 3. Resolver gráficamente el apartado c) del Ejemplo 2.7.

Solución:

En la figura A2.6 se ha representado el diagrama logarítmico del sistema del ácido fosfórico para una concentración 0.01 M, con $pK_1 = 2.1$, $pK_2 = 7.2$ y $pK_3 = 12.3$.

Para calcular el pH de una disolución del anión PO_4^{3-} se establece el balance protónico de dicha especie:



En la zona de la izquierda del diagrama se observa que la ecuación anterior se cumple para: $[HPO_4^{2-}] = [OH^-]$, siendo su solución gráfica el punto señalado. La disolución tiene $pH = 11.9$.

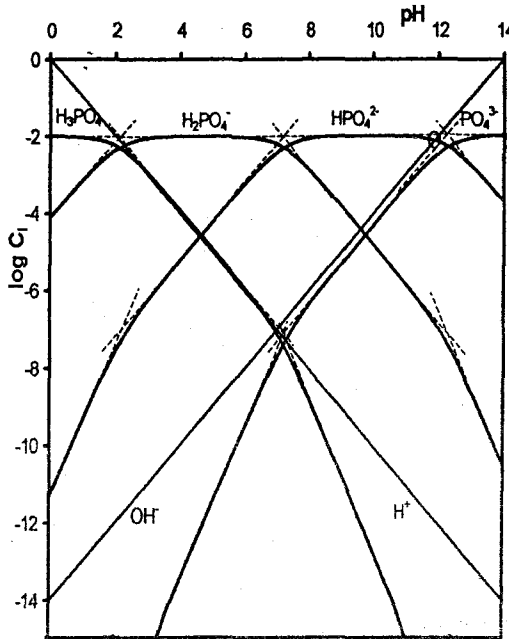


FIGURA A2.6. Diagrama logarítmico del sistema del ácido fosfórico a $\log C_i = 2$.

Para calcular las concentraciones de todas las especies en equilibrio, se consideran los puntos de corte de la vertical del diagrama por dicho valor y se leen los resultados en el eje de $\log C$. De esta forma se obtiene:

$$\begin{aligned}
 [\text{HPO}_4^{2-}] &= 10^{-2.2} \text{M} = 6.3 \times 10^{-3} \text{M} \\
 [\text{PO}_4^{3-}] &= 10^{-2.6} \text{M} = 2.5 \times 10^{-3} \text{M} \\
 [\text{H}_2\text{PO}_4^-] &= 10^{-6.8} \text{M} = 1.6 \times 10^{-7} \text{M} \\
 [\text{H}_3\text{PO}_4] &= 10^{-16.6} \text{M} = 2.5 \times 10^{-17} \text{M}
 \end{aligned}$$

Ejemplo 4. Resolver gráficamente el apartado d) del Ejemplo 2.9.

Solución:

En primer lugar se representa el diagrama logarítmico del sistema del ácido succínico para una concentración 0.01 M, con $pK_1 = 4.2$ y pK_2

$= 5.6$. Dicho diagrama aparece en la figura A2.7: Como puede observarse, en este caso la línea de la especie intermedia no alcanza la línea horizontal por $\log C_i$ en la región de pH comprendida entre pK_1 y pK_2 , debido a la proximidad entre ambas constantes.

Como se trata de resolver gráficamente una disolución de la especie HSuc^- , se establece su balance protónico:

$$[\text{H}_2\text{Suc}] + [\text{H}^+] = [\text{Suc}^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

y se busca la solución de esta ecuación en la zona central del diagrama.

En dicha zona pueden simplificarse los dos términos de la igualdad, quedando:

$$[\text{H}_2\text{Suc}] = [\text{Suc}^{2-}]$$

Debe hacerse notar que para todos los anfólitos que muestren este comportamiento

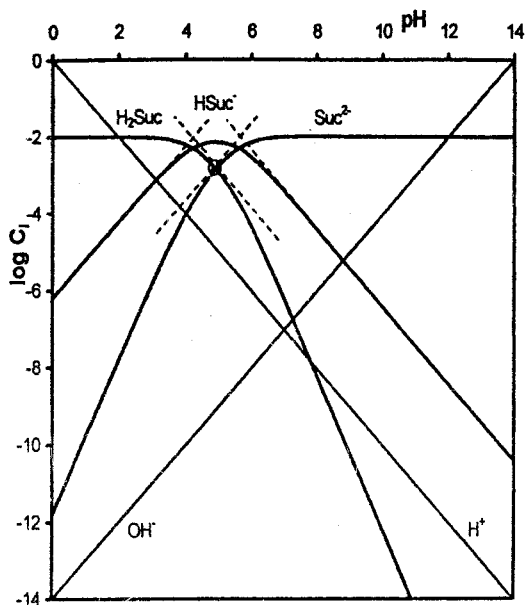


FIGURA A2.7. Diagrama logarítmico del sistema del ácido succínico a $\log C_T = 2$.

será posible también el sencillo cálculo matemático del pH a partir de la semisuma de los pK_a . Sin embargo, aquellos sistemas en los que no sea posible simplificar los dos términos del balance requerirán el empleo de la ecuación general. (Por ejemplo, observar el comportamiento de las especies intermedias en los sistemas representados en las figuras A2.5 y A2.6 y comparar con los resultados matemáticos.)

El valor de pH de la disolución es $pH = 4.9$, y las concentraciones de las especies en equilibrio son:

$$[HSuc^-] \approx 10^{-2.1} M = 7.9 \times 10^{-3} M$$

y

$$[H_2Suc] = [Suc^{2-}] \approx 10^{-2.8} M = 1.6 \times 10^{-3} M$$

APÉNDICE 3

Disoluciones reguladoras

En estos cuadros se presenta la composición e intervalo de pH de las principales disoluciones reguladoras, así como los valores de pK_a de otros componentes de disoluciones reguladoras de pH en medios biológicos.

<i>Especie ácida</i>	<i>Especie básica</i>	<i>Intervalo de pH</i>
HCl + KCl	-----	1.0-2.2
HCl	Glicina	1.0-3.7
HCl	Na ₂ H-citrato	1.0-5.0
Ácido p-toluensulfónico	Na-p-toluensulfonato	1.1-3.3
KH-sulfosalicilato	NaOH	2.0-4.0
HCl	KH-ftalato	2.2-4.0
Ácido cítrico	NaOH	2.2-6.5
Ácido cítrico	Na ₂ HPO ₄	2.2-8.0
Ácido fórmico	NaOH	2.8-4.6
Ácido succínico	Bórax	3.0-5.8
Ácido fenilacético	Na-fenilacetato	3.4-5.1
Ácido acético	Na-acetato	3.7-5.6
KH-ftalato	NaOH	2.8-4.6
NaH-succinato	Na ₂ -succinato	4.8-6.3
Na ₂ H-citrato	NaOH	5.0-6.3
NaH-maleato	NaOH	5.2-6.8
KH ₂ PO ₄	NaOH	5.8-8.0
KH ₂ PO ₄	Bórax	5.8-9.2
NaH ₂ PO ₄	Na ₂ HPO ₄	5.9-8.0
HCl	Trietanolamina	6.7-8.7
HCl	Na-dietilbarbiturato	7.0-9.0
Ácido dietilbarbitúrico	Na-dietilbarbiturato	7.0-9.0
H ₃ BO ₃ ó HCl	Bórax	7.0-9.2
HCl	Tris(hidroxitometil) aminometano	7.2-9.0
H ₃ BO ₃	NaOH	8.0-10.0
K-p-fenolsulfonato	NaOH	8.2-9.8
Glicina	NaOH	8.2-10.1
NH ₄ Cl	NH ₃	8.3-11.9
Glicina, NaHPO ₄	NaOH	8.3-11.9
HCl	Etanolamina	8.6-10.4
Bórax	NaOH	9.2-11.0
NaHCO ₃ ó HCl	Na ₂ CO ₃	9.2-11.0
Bórax	Na ₂ CO ₃	9.2-11.0
Na ₂ HPO ₄	NaOH	11.0-12.0

Valores de pK_a (a 25 °C) de otros componentes de disoluciones reguladoras de pH en medios biológicos

<i>Especie</i>	<i>Abreviatura</i>	pK_a
Ácido 2-(N-morfolino)etanosulfónico	MES	6.15
2,2-bis(hidroximetil)-2,2',2''-nitrilotrietanol	Bis-tris	6.6
Ácido N-(2-acetamido)iminodiacético	ADA	6.6
Piperazina-N,N'-bis(ácido 2-etanosulfónico)	PIPES	6.8
Ácido N-(2-acetamido)-2-aminoetanosulfónico	ACES	6.9
Ácido 3-(N-morfolino)propanosulfónico	MOPS	7.2
Ácido N-tris(hidroximetil)metil-2-aminoetanosulfónico	TES	7.5
Ácido N-2-hidroxiethylpiperazina-N'-2-etanosulfónico	HEPES	7.6
N-(2-acetamido)glicina	Acetamidoglicina	7.7
N-tris(hidroximetil)metilglicina	Tricina	8.15
Clohidrato de glicinamida	Glicinamida	8.2
Tris(hidroximetil)aminometano	TRIS	8.2
N,N-bis(2-hidroxiethyl)glicina	Bicina	8.35
Glicilglicina	Glicilglicina	8.4
2-amino-2-metil-1,3-propanodiol	AMP	8.9

APÉNDICE 4

Patrones primarios ácido-base

Ácidos

Ftalato ácido de potasio	$2-(\text{HOOC})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOK}$
Ácido sulfámico	$\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$
Yodato ácido de potasio	$\text{KH}(\text{IO}_3)_2$
Ácido oxálico	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Ácido clorhídrico	HCl (Peb. constante)
Ácido sulfúrico	H_2SO_4

Básicos

Carbonato sódico	Na_2CO_3
Tartrato ácido de potasio	$\text{HOOC}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{COOK}$
Bórax	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Tetraborato potásico	$\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Óxido mercuríco	$\text{HgO} + 4\text{I}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HgI}_4^- + 2\text{OH}^-$

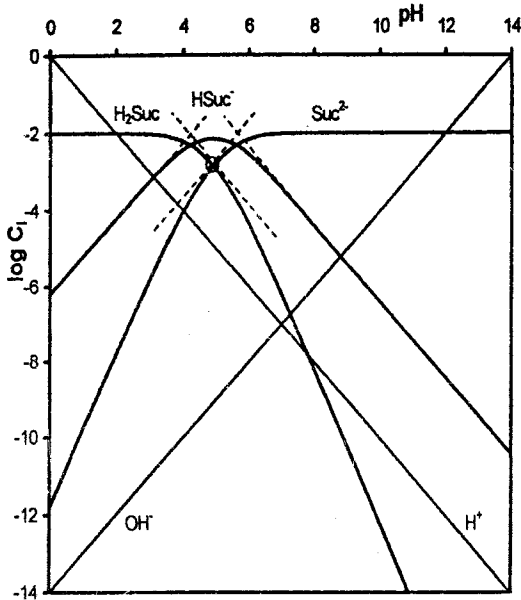


FIGURA A2.7. Diagrama logarítmico del sistema del ácido succínico a $\log C_T = 2$.

será posible también el sencillo cálculo matemático del pH a partir de la semisuma de los pK_a . Sin embargo, aquellos sistemas en los que no sea posible simplificar los dos términos del balance requerirán el empleo de la ecuación general. (Por ejemplo, observar el comportamiento de las especies intermedias en los sistemas representados en las figuras A2.5 y A2.6 y comparar con los resultados matemáticos.)

El valor de pH de la disolución es $pH = 4.9$, y las concentraciones de las especies en equilibrio son:

$$[HSuc^-] \approx 10^{-2.1} M = 7.9 \times 10^{-3} M$$

y

$$[H_2Suc] = [Suc^{2-}] \approx 10^{-2.8} M = 1.6 \times 10^{-3} M$$

APÉNDICE 3

Disoluciones reguladoras

En estos cuadros se presenta la composición e intervalo de pH de las principales disoluciones reguladoras, así como los valores de pK_a de otros componentes de disoluciones reguladoras de pH en medios biológicos.

<i>Especie ácida</i>	<i>Especie básica</i>	<i>Intervalo de pH</i>
HCl + KCl	----	1.0-2.2
HCl	Glicina	1.0-3.7
HCl	Na ₂ H-citrato	1.0-5.0
Ácido p-toluensulfónico	Na-p-toluensulfonato	1.1-3.3
KH-sulfosalicilato	NaOH	2.0-4.0
HCl	KH-ftalato	2.2-4.0
Ácido cítrico	NaOH	2.2-6.5
Ácido cítrico	Na ₂ HPO ₄	2.2-8.0
Ácido fórmico	NaOH	2.8-4.6
Ácido succínico	Bórax	3.0-5.8
Ácido fenilacético	Na-fenilacetato	3.4-5.1
Ácido acético	Na-acetato	3.7-5.6
KH-ftalato	NaOH	2.8-4.6
NaH-succinato	Na ₂ -succinato	4.8-6.3
Na ₂ H-citrato	NaOH	5.0-6.3
NaH-maleato	NaOH	5.2-6.8
KH ₂ PO ₄	NaOH	5.8-8.0
KH ₂ PO ₄	Bórax	5.8-9.2
NaH ₂ PO ₄	Na ₂ HPO ₄	5.9-8.0
HCl	Trietanolamina	6.7-8.7
HCl	Na-dietilbarbiturato	7.0-9.0
Ácido dietilbarbitúrico	Na-dietilbarbiturato	7.0-9.0
H ₃ BO ₃ ó HCl	Bórax	7.0-9.2
HCl	Tris(hidroximetil)aminometano	7.2-9.0
H ₃ BO ₃	NaOH	8.0-10.0
K-p-fenolsulfonato	NaOH	8.2-9.8
Glicina	NaOH	8.2-10.1
NH ₄ Cl	NH ₃	8.3-11.9
Glicina, NaHPO ₄	NaOH	8.3-11.9
HCl	Etanolamina	8.6-10.4
Bórax	NaOH	9.2-11.0
NaHCO ₃ ó HCl	Na ₂ CO ₃	9.2-11.0
Bórax	Na ₂ CO ₃	9.2-11.0
Na ₂ HPO ₄	NaOH	11.0-12.0

Valores de pK_a (a 25 °C) de otros componentes de disoluciones reguladoras de pH en medios biológicos

<i>Especie</i>	<i>Abreviatura</i>	pK_a
Ácido 2-(N-morfolino)etanosulfónico	MES	6.15
2,2-bis(hidroximetil)-2,2',2''-nitrilotrietanol	Bis-tris	6.6
Ácido N-(2-acetamido)iminodiacético	ADA	6.6
Piperazina-N,N'-bis(ácido 2-etanosulfónico)	PIPES	6.8
Ácido N-(2-acetamido)-2-aminoetanosulfónico	ACES	6.9
Ácido 3-(N-morfolino)propanosulfónico	MOPS	7.2
Ácido N-tris(hidroximetil)metil-2-aminoetanosulfónico	TES	7.5
Ácido N-2-hidroxiethylpiperazina-N'-2-etanosulfónico	HEPES	7.6
N-(2-acetamido)glicina	Acetamidoglicina	7.7
N-tris(hidroximetil)metilglicina	Tricina	8.15
Clohidrato de glicinamida	Glicinamida	8.2
Tris(hidroximetil)aminometano	TRIS	8.2
N,N-bis(2-hidroxiethyl)glicina	Bicina	8.35
Glicilglicina	Glicilglicina	8.4
2-amino-2-metil-1,3-propanodiol	AMP	8.9

APÉNDICE 4

Patrones primarios ácido-base

Ácidos

Ftalato ácido de potasio	$2 \cdot (\text{HOOC}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOK}$
Ácido sulfámico	$\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$
Yodato ácido de potasio	$\text{KH}(\text{IO}_3)_2$
Ácido oxálico	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Ácido clorhídrico	HCl (P.eb. constante)
Ácido sulfúrico	H_2SO_4

Básicos

Carbonato sódico	Na_2CO_3
Tartrato ácido de potasio	$\text{HOOC} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{COOK}$
Bórax	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Tetraborato potásico	$\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Óxido mercuríco	$\text{HgO} + 4\text{I}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HgI}_4^- + 2\text{OH}^-$

APÉNDICE 5

Indicadores ácido-base

<i>Nombre común</i>	<i>Color</i>		<i>Intervalo viraje</i>	<i>pK_a</i>
	<i>Ácido</i>	<i>Básico</i>		
Púrpura de cresol	rojo	amarillo	1.2-2.8	1.5
Azul de timol	rojo	amarillo	1.2-2.8	1.6
Tropeolina 00	rojo	amarillo	1.3-3.2	2.0
Amarillo de metilo	rojo	amarillo	2.9-4.0	3.3
Naranja de metilo	rojo	anaranjado	3.1-4.4	3.4
Azul de bromofenol	amarillo	azul	3.0-4.6	3.9
Verde de bromocresol	amarillo	azul	4.0-5.6	4.7
Rojo de metilo	rojo	amarillo	4.4-6.2	5.0
Rojo de clorofenol	amarillo	rojo	5.4-6.8	6.0
Púrpura de bromocresol	amarillo	púrpura	5.2-6.8	6.3
Azul de bromotimol	amarillo	azul	6.2-7.6	7.1
Rojo de fenol	amarillo	rojo	6.4-8.0	7.8
Rojo neutro	rojo	naranja	6.8-8.0	7.4
Rojo de cresol	amarillo	rojo	7.2-8.8	8.2
Púrpura de cresol	amarillo	púrpura	7.6-9.2	8.3
Azul de timol	amarillo	azul	8.0-9.6	8.9
Fenolftaleína	incoloro	rojo	8.0-10.0	9.4
Timolftaleína	incoloro	azul	9.4-10.6	10.0
Amarillo de alizarina	amarillo	violeta	10.0-12.0	11.2
Nitramina	incoloro	rojo-pardo	10.8-13.0	
Tropeolina00	amarillo	naranja	11.1-12.7	

APÉNDICE 6

Constantes de formación de complejo

En la tabla aparecen los valores logarítmicos de las constantes globales de formación de los complejos. Salvo indicación, los datos están referidos a una temperatura de 25 °C y a fuerza iónica 0.1 M.

ION	LIGANDO	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$	$\log \beta_5$	$\log \beta_6$
Ag ⁺	Br ⁻	4.4	7.3	8.0	8.7		
	HCit ²⁻	7.1					
	Cl ⁻	3.0	5.0		5.3		
	CN ⁻		21.1	21.7	20.6		
	C ₂ O ₄ ²⁻	2.4					
	Glicina	3.4	6.9				
	I ⁻	6.6	11.7	13.7			
	IO ₃ ⁻	0.6	1.9				
	NH ₃	3.2	7.1				
	OH ⁻	2.3	4.0				
	SCN ⁻		7.6	9.1	10.1		
	SO ₃ ²⁻	5.3	7.4				
	S ₂ O ₃ ²⁻	8.8	13.5				
	Trien	7.7					
Y ⁺	7.3						
Al ³⁺	HCit ²⁻	7.0					
	Cit ³⁻	20.0					
	C ₂ O ₄ ²⁻	7.3	13.0	16.3			
	ADCT	17.6					
	F ⁻	6.1	11.2	15.0	17.8	19.4	19.8
	ANT	>10					
	OH ⁻	9.3	18.7	27.0	33.0		
	Salicilato	14.1					
	Y ⁺	16.1					
Au ⁺	Br ⁻		12.5				
	Cl ⁻		9.2				

(...)

ION	LIGANDO	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$	$\log \beta_5$	$\log \beta_6$
	CN ⁻	38.3					
	SCN ⁻	23			42		
Au³⁺	Br ⁻				32		
	Cl ⁻			9.8			
	CN ⁻				56		
	OH ⁻			38.6			
Ba²⁺	HCit ²⁻	3.0					
	C ₂ O ₄ ²⁻	2.3					
	ADCT	8.6					
	AEGT	8.4					
	Glicina	0.8					
	AHEDT	5.5					
	ANT	5.9					
	OH ⁻	0.8					
	P ₂ O ₇ ²⁻	4.6					
	S ₂ O ₃ ²⁻	2.3					
	Tartrato		1.6				
Y ⁺	7.8						
Be²⁺	HCit ²⁻	4.5					
	C ₂ O ₄ ²⁻	4.9					
	F ⁻	5.1	8.8	12.6			
	Glicina		5.0				
	OH ⁻	9.7	14.0	15.2			
	Salicilato	17.4					
	Y ⁺	9.3					
Bi³⁺	Br ⁻	4.3	5.6	5.9	7.8		9.7
	Cl ⁻	2.4	4.7	5.0	5.6		
	I ⁻	3.6			15.0	16.8	18.8
	OH ⁻	12.7	15.8		35.2		
	SCN ⁻	1.2	2.3	3.4	4.2		
	Tartrato			8.3			
	Y ⁺	22.8					

(.../...)

ION	LIGANDO	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$	$\log \beta_5$	$\log \beta_6$
Ca ²⁺	HCit ²⁻	4.7					
	C ₂ O ₄ ²⁻	3.0					
	ADCT	12.3					
	AEGT	11.0					
	Glicina	1.4					
	AHEDT	8.4					
	ANT	7.6	11.6				
	OH ⁻	1.4					
	P ₂ O ₇ ²⁻	4.6					
	Tartrato	3.0	9.0				
Y ⁺	11.0						
Cd ²⁺	Acetato	1.5	2.3	2.4			
	Br ⁻	1.8	2.3	3.3	3.7		
	HCit ²⁻	4.0					
	Cit ³⁻	11.3					
	Cl ⁻	2.0	2.5	2.6	2.8		
	CN ⁻	5.5	10.6	15.2	18.8		
	C ₂ O ₄ ²⁻	3.5	5.8				
	ADCT	19.9					
	AEGT	15.6					
	Glicina	4.7	8.6				
	AHEDT	13.0					
	I ⁻	2.1	3.4	4.5	5.4		
	NH ₃	2.7	4.8	6.2	7.1	6.8	5.1
	ANT	9.8	15.2				
	OH ⁻	4.2	8.3	9.0	8.6		
	P ₂ O ₇ ²⁻	5.6					
	Salicilato	5.6					
	SCN ⁻	1.4	2.0	2.6	3.6		
	SO ₃ ²⁻		4.2				
	S ₂ O ₃ ²⁻	3.9	6.4				
	Tartrato	2.8					
	Trien	10.8	13.9				
	Y ⁺	16.4					

(...)

ION	LIGANDO	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$	$\log \beta_5$	$\log \beta_6$
Ce^{3+}	Acetato	1.7	2.7	3.1	3.2		
	Br^-	0.4					
	HCit^{2-}		6.2				
	Cit^{3-}		9.7				
	Cl^-	0.5					
	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	6.5	10.5	11.3			
	ADCT	16.8					
	F^-	3.2					
	AHEDT	14.1					
	NH_3	7.1					
	ANT	10.8	18.7				
	OH^-	14.6					
	Salicilato	2.7					
	SO_4^{2-}	3.5	8.0	10.4			
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	8.0						
Y^{4-}	16.8						
Ce^{4+}	OH^-	13.3	26.5	40.9	54.5		
	SO_4^{2-}	3.5	8.0	10.4			
Co^{2+}	Acetato	1.5	1.9				
	HCit^{2-}	4.8					
	Cit^{3-}	12.5					
	Cl^-	2.4	3.9	3.5			
	CN^-				19.1		
	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	4.8	6.7	9.7			
	ADCT	19.6					
	AEGT	12.3					
	Glicina	5.2	9.3	10.8			
	AHEDT	14.4					
	NH_3	2.1	3.7	4.8	5.6	5.7	5.1
	ANT	10.4	14.5				
	OH^-	4.2	8.3	9.0	8.6		
	Salicilato	6.7	11.4				
SCN^-				3.0			

(...)

ION	LIGANDO	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$	$\log \beta_5$	$\log \beta_6$
	Tartrato	2.1					
	Trien	11.0					
	Y ⁺	16.3					
Co ³⁺	NH ₃	6.7	14.0	20.1	25.7	30.8	35.2
	OH ⁻	13.5					
	Y ⁺	36					
Cr ³⁺	Acetato	1.8	4.7				
	F ⁻	4.4	7.8	10.3			
	ANT	>10					
	OH ⁻	10.1	17.8		29.9		
	SCN ⁻	1.9	3.0				
	Y ⁺	23					
Cu ⁺	Br ⁻		5.9				
	Cl ⁻		5.5	5.7			
	CN ⁻		24.0	28.6	30.3		
	I ⁻		8.9				
	NH ₃	5.9	10.9				
	SCN ⁻	12.1	5.2				
	SO ₃ ²⁻	7.5	8.5	9.2			
	S ₂ O ₃ ²⁻	10.3	12.2	13.8			
Cu ²⁺	Acetato	2.2	3.2				
	Br ⁻	0.3					
	HCit ²⁻	4.4					
	Cit ³⁻	14.2					
	Cl ⁻	0.1	-0.6				
	C ₂ O ₄ ²⁻	6.2	8.5				
	ADCT	22.0					
	AEGT	17					
	Glicina	8.6	15.5	16.3			
	AHEDT	17.4					
	NH ₃	4.3	8.0	11.0	13.3	12.9	
	ANT	13.1					

(...)

ION	LIGANDO	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$	$\log \beta_5$	$\log \beta_6$
	OH ⁻	7.0	13.7	17.0	18.5		
	P ₂ O ₇ ²⁻	6.7	9.0				
	Salicilato	10.6	18.5				
	Tartato	3.2	5.1	4.8	6.5		
	Trien	20.4					
	Y ⁴⁻	18.7					
Fe ²⁺	Acetato	3.2	6.1	8.3			
	HCit ²⁻	3.1					
	Cit ³⁻	15.5					
	Cl ⁻	0.4					
	CN ⁻						35
	C ₂ O ₄ ²⁻	2.9	4.5	5.2			
	Glicina	4.3	7.8				
	AHEDT	11.6					
	NH ₃	1.4	2.2				
	ANT	8.8					
	OH ⁻	5.6	9.8	9.7	8.6		
	Salicilato	6.6	11.3				
	Trien	7.8					
Y ⁴⁻	14.3						
Fe ³⁺	Acetato (μ 1)	3.2					
	HCit ²⁻	12.5					
	Cit ³⁻	25.0					
	Cl ⁻	1.5	2.1	2.0			
	CN ⁻						42
	C ₂ O ₄ ²⁻	9.4	16.2	20.2			
	ADCT	27.5					
	F ⁻	5.3	9.3	12.1			
	Glicina (μ 1)	10.0					
	AHEDT	19.8					
	I ⁻	1.9					

ION	LIGANDO	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$	$\log \beta_5$	$\log \beta_6$
	ANT	15.9	24.3				
	OH ⁻	11.9	21.2	29.7			
	HPO ₄ ²⁻	9.4					
	P ₂ O ₇ ²⁻		5.5				
	Salicilato	16.5	28.1	36.8			
	SCN ⁻	3.0	3.4				
	SO ₄ ²⁻	2.0	3.0				
	S ₂ O ₃ ²⁻	2.1					
	Tartrato	7.5					
	Trien	21.9					
	Y ⁴⁻	25.1					
Hg ²⁺	Acetato		8.4				
	Br ⁻	9.1	17.3	19.7	21.0		
	Cl ⁻	6.7	13.2	14.1	15.1		
	CN ⁻					41.4	
	C ₂ O ₄ ²⁻		7.0				
	ADCT	24.4					
	AEGT	23.2					
	Glicina	10.3	19.2				
	HEDTA	20.1					
	I ⁻	12.9	23.8	27.6	29.8		
	NH ₃	8.8	17.5	18.5	19.3		
	ANT	12.7					
	OH ⁻	11.3	21.9	21.1			
	SCN ⁻	9.1	17.2	20.0	21.8		
	SO ₃ ²⁻		22.7				
	S ₂ O ₃ ²⁻		29.4	31.9	33.2		
	Trien	25.3					
	Y ⁴⁻	21.8					
La ³⁺	Acetato (μ 2)	1.6	2.5	3.0	3.0		
	HCit ²⁻		7.0				
	Cit ³⁻		9.5				

(...)

ION	LIGANDO	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$	$\log \beta_5$	$\log \beta_6$
	ADCT	16.4					
	F ⁻	2.8					
	AEGT	15.6					
	Glicina		11.2				
	AHEDT	13.5					
	ANT	10.4	17.6				
	OH ⁻	3.3					
	Salicilato	2.6					
	SO ₄ ²⁻	3.6					
	Tartrato	3.1					
	Y ⁴⁻	16.3					
Mg²⁺	HCit ²⁻	3.3					
	C ₂ O ₄ ²⁻	3.4	4.4				
	ADCT	10.4					
	F ⁻	1.3					
	AEGT	5.2					
	Glicina	3.4	6.5				
	AHEDT	5.8					
	OH ⁻	2.6					
	P ₂ O ₇ ²⁻	5.7					
	Y ⁴⁻	8.6					
Mn²⁺	Acetato	9.8	2.1				
	HCit ²⁻	3.7					
	Cl ⁻	1.0					
	C ₂ O ₄ ²⁻	4.0	5.8				
	ADCT	17.4					
	F ⁻	5.5					
	AEGT	11.5					
	Glicina	3.6	6.6				
	AHEDT	10.7					
	NH ₃	0.8	1.3				
	ANT	8.6	11.1				
	OH ⁻	3.9	8.3				

(.../...)

ION	LIGANDO	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$	$\log \beta_5$	$\log \beta_6$
	Salicilato	5.9	9.8				
	Trien	4.9					
	Y ⁺	13.8					
Ni ²⁺	Acetato	1.1	1.8				
	HCit ²⁻	5.1					
	Cit ³⁻	14.3					
	CN ⁻				31.3		
	C ₂ O ₄ ²⁻	5.3	7.6	8.5			
	ADCT	19.4					
	AEGT	12.0					
	Glicina	6.2	11.1	15.0			
	AHEDT	17.0					
	NH ₃	2.8	5.0	6.8	8.0	8.7	8.7
	ANT	11.3	16.0				
	OH ⁻	5.0	8.6	11.3			
	P ₂ O ₇ ²⁻	5.8	7.4				
	Salicilato	7.0	11.8				
	SCN ⁻	1.2	1.6	1.8			
	SO ₄ ²⁻	2.4					
	Trien	14.0					
Y ⁺	18.6						
Pb ²⁺	Acetato	2.5	4.0	6.4	8.5		
	Br ⁻	1.2	1.9				
	HCit ²⁻	6.5					
	Cl ⁻	1.6	2.4	1.7	1.6		
	C ₂ O ₄ ²⁻		6.5				
	ADCT	20.3					
	AEGT	13.0					
	Glicina	5.5	8.9				
	AHEDT	15.5					
	I ⁻	2.0	3.2	3.9	4.5		
	ANT	11.8					
OH ⁻	7.8	10.9	14.6				

(...)

ION	LIGANDO	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$	$\log \beta_5$	$\log \beta_6$
	$P_2O_7^{2-}$		5.3				
	SCN^-	0.5	0.9				
	$S_2O_3^{2-}$		5.1	6.4			
	Tartrato	3.8					
	Trien	10.4					
	Y^+	18.3					
Pd^{2+}	Br^-				13.1		
	Cl^-	6.1	10.7	13.1	15.7		
	Glicina	9.1	17.6				
	OH^-	12.4	25.2				
	Y^+	18.5					
Pt^{2+}	Br^-				20.5		
	Cl^-		11.5	14.5	16.0		
	NH_3						35.3
Sn^{2+}	Br^-	1.1	1.8	1.5			
	Cl^-	1.5	2.2	2.0	1.5		
	F^-	4.1	6.7	9.5			
	Y^+	22.1					
Sn^{4+}	Cl^-						4
	F^-						25
Sr^{2+}	$HCit^{2-}$	2.8					
	$C_2O_4^{2-}$	2.5					
	ADCT	8.9					
	AEGT	8.5					
	Glicina	0.9					
	AHEDT	6.9					
	ANT	6.7					
	OH^-	0.8					
	$P_2O_7^{2-}$	4.7					
	Tartrato	1.6					
	Y^+	8.6					

ION	LIGANDO	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$	$\log \beta_5$	$\log \beta_6$
Th ⁴⁺	C ₂ O ₄ ²⁻				24.5		
	F ⁻	7.7	13.5	18.0			
	AHEDT	18.5					
	IO ₃ ⁻	2.9	4.8	7.2			
	ANT	12.4					
	Salicilato	4.3	7.6	10.1	11.6		
	SO ₄ ²⁻	3.3	5.5				
Y ⁺	23.2						
TiO ²⁺	F ⁻	5.4	9.8	13.7	18.0		
	Salicilato	6.1					
	Y ⁺	17.3					
TlO ⁺	Acetato				15.4		
	F ⁻	6.4					
	I ⁻	11.4	20.9	27.6	31.8		
	OH ⁻	12.9	25.4				
	Y ⁺	22.5					
U ⁴⁺	HCl ²⁻	8.5	10.8				
	OH ⁻	13.3					
	SCN ⁻	1.5	2.1				
	SO ₄ ²⁻	3.2	5.4				
	Y ⁺	17.5					
UO ₂ ²⁺	Acetato						
	(μ 2)	2.4	4.4	6.3			
	C ₂ O ₄ ²⁻		10.6				
	F ⁻	4.6	7.9	10.5	11.8		
	OH ⁻	9.5	22.8		32.4		
	Salicilato	13.4					
	SCN ⁻	0.8	0.7	1.2			
SO ₄ ²⁻	1.7	2.5	3.3				
V ²⁺	Salicilato	6.3					
	Y ⁺	12.7					
V ³⁺	OH ⁻	11.1	21.6				
	SCN ⁻	2.0					
	Y ⁺	25.9					

(...)

ION	LIGANDO	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$	$\log \beta_5$	$\log \beta_6$
VO²⁺	C ₂ O ₄ ²⁻		9.8				
	OH ⁻	8.6					
	SCN ⁻	0.9					
	Y ⁴⁻	18.0					
VO₂⁺	Y ⁴⁻	18.1					
Zn²⁺	Acetato	1.5					
	HCit ²⁻	4.7					
	Cit ³⁻	11.4					
	Cl ⁻	0.4	0.6	0.5	0.2		
	CN ⁻				16.7		
	C ₂ O ₄ ²⁻	4.9	7.6	8.2			
	ADCT	18.6					
	AEGT	12.8					
	Glicina	5.5	10.0				
	AHEDT	14.5					
	NH ₃	2.4	4.8	7.3	9.5		
	ANT	10.5	13.5				
	OH ⁻	4.4	11.3	14.1	17.7		
	Salicilato	6.9					
	SCN ⁻	1.6					
	Tartrato	2.7	8.3				
	Trien	11.9					
Y ⁴⁻	16.4						
Zr⁴⁺	Cl ⁻	0.9	1.3	1.5	1.2		
	C ₂ O ₄ ²⁻	9.8	17.1	20.9	21.2		
	F ⁻	8.8	16.1	21.9			
	ANT	20.8					
	OH ⁻	14.3	28.3	41.9	55.3		
	P ₂ O ₇ ²⁻		6.5				
	SO ₄ ²⁻	3.8	6.6	7.8			
	Y ⁴⁻	19.4					

* Datos tomados de Dean, 1992; Ringbom, 1979 y Burriel, 2000.

APÉNDICE 7

Diagramas $\log C = f(pL)$

De forma análoga a lo ya visto para el equilibrio ácido-base, en el equilibrio de formación de complejos los diagramas logarítmicos se obtienen representando las ecuaciones generales del sistema, teniendo en cuenta la concentración inicial y la constante o constantes sucesivas de formación de complejos, en función de pL .

Para un sistema de índice de coordinación la unidad, dichas ecuaciones son:

$$[ML] = \frac{C_i[L]}{(1/K_1) + [L]} \quad \text{y} \quad [M] = \frac{C_i/K_1}{(1/K_1) + [L]}$$

En las regiones de pL que se indican, estas ecuaciones toman la forma logarítmica que aparece en la siguiente tabla:

Región	$\log [ML] =$	$\log [M] =$
$pL \ll \log K_1$	$\log C_i$	$\log \frac{C_i}{K_1} + pL$
$pL \gg pK_1$	$\log C_i K_1 - pL$	$\log C_i$

Por otra parte, en el punto del sistema: $pL = pK_1$, ambas especies cumplen la ecuación:

$$\log [ML] = \log [M] = \log C_i - 0.30$$

La representación de estas ecuaciones sobre unos ejes $X = pL$ e $Y = \log C$ proporciona líneas de pendiente +1, -1 o 0 en las zonas en las que se cumplen las aproximaciones señaladas, así como líneas curvas para valores de pL cercanos al pK_1 , donde no se cumplen dichas aproximaciones. A $pL = pK_1$, las curvas se cortan 0.30

unidades por debajo de la horizontal que pasa por $\log C_i$.

Como ejemplo, en la figura A7.1 se muestra un diagrama logarítmico para el sistema ML/M , supuesto $\log K_1 = 6.0$ y $C_i = 0.01$ M. Dicho diagrama se ha completado con la diagonal que representa la variación de la concentración de L en función de pL .

De estos diagramas puede obtenerse información equivalente a la de los correspondientes al equilibrio ácido-base. Puede conocerse rápidamente cuál es la especie que predomina en la disolución a un determinado valor de pL , calculando las concentraciones de todas las especies en equilibrio a dicho valor de pL , o bien determinar gráficamente el pL de una disolución de concentración C_i del sistema representado. Para ello, como se verá más adelante, es necesario establecer el balance de ligando y buscar el punto del diagrama que satisface esta ecuación.

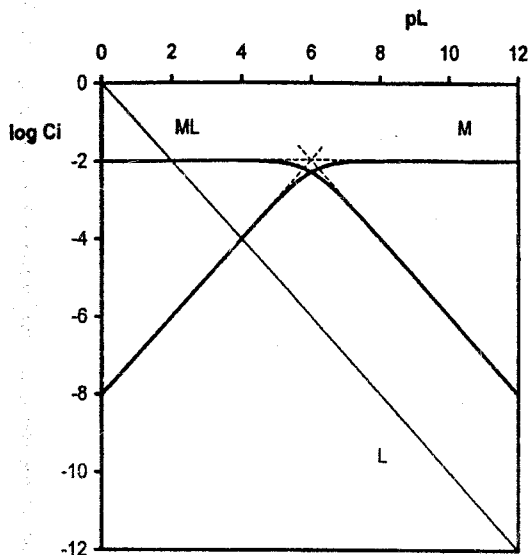
Para un sistema de índice de coordinación igual a dos, $ML_2/ML/M$, las ecuaciones generales son:

$$[ML_2] = \frac{C_i[L]^2}{[L]^2 + [L]/K_2 + 1/K_1K_2}$$

$$[ML] = \frac{C_i[L]/K_2}{[L]^2 + [L]/K_2 + 1/K_1K_2}$$

$$[M] = \frac{C_i/K_1K_2}{[L]^2 + [L]/K_2 + 1/K_1K_2}$$

Al igual que en el sistema anterior, estas ecuaciones toman la forma logarítmica que aparece en la siguiente tabla para las regiones de pL que se indican:

FIGURA A7.1. Diagrama $\log C = f(pL)$ para el sistema ML/M 0.01 M con $\log K_1 = 6.0$.

Región	$\log [ML_2] =$	$\log [ML] =$	$\log [M] =$
$pL \ll \log K_2$	$\log C_i$	$\log \frac{C_i}{K_2} + pL$	$\log \frac{C_i}{K_1 K_2} + 2pL$
$\log K_2 \ll pL \ll \log K_1$	$\log C_i K_2 - pL$	$\log C_i$	$\log \frac{C_i}{K_1} + pL$
$pL \gg \log K_1$	$\log C_i K_1 K_2 - 2pL$	$\log C_i K_1 - pL$	$\log C_i$

La construcción del diagrama, en este caso, es totalmente análoga al caso anterior, así como al de los sistemas ácido-base dipróticos: ahora existen dos puntos del sistema, para $pL = pK_2$ y $pL = pK_1$, cumpliéndose las ecuaciones:

$$\log [ML_2] = \log [ML] = \log C_i - 0.30 \text{ y}$$

$$\log [ML] = \log [M] = \log C_i - 0.30$$

respectivamente. De este modo, las líneas de las especies indicadas se cortan en esos puntos 0.30 unidades por debajo de la horizontal que pasa por C_i . En estos sistemas, la representación de las ecuaciones logarítmicas sobre los ejes anteriores proporciona líneas rectas de pendiente +2, -2, +1, -1 o 0 en las zonas en las que se cumplen las aproximaciones señaladas, así como líneas curvas para valores de pL cer-

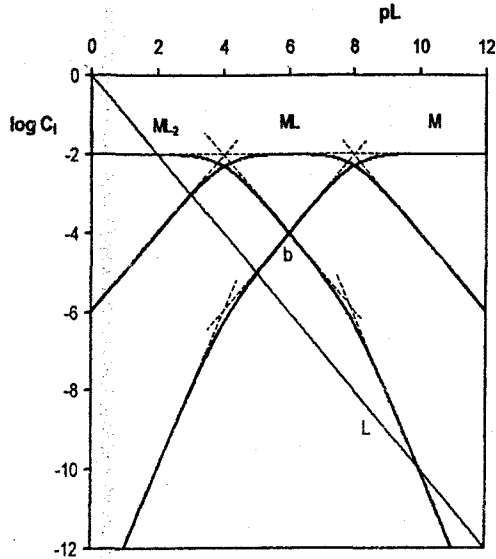


FIGURA A7.2. Diagrama $\log C_i = f(pL)$ para el sistema $ML_2/ML/M$ 0.01 M con $\log K_1 = 8$ y $\log K_2 = 4$.

canos a $\log K_2$ y $\log K_1$, donde no se cumplen dichas aproximaciones.

Como ejemplo, en la figura A7.2 se muestra un diagrama logarítmico para un sistema de índice de coordinación dos, con $\log K_1 = 8$ y $\log K_2 = 4$ y $C_i = 0.01$ M.

Los cálculos gráficos se realizan a partir del balance de ligando de la disolución. Por ejemplo, si se ha preparado una disolución de ML_2 , se plantea: $[L] = [ML] + 2[M]$ y se busca la solución de esta ecuación en la zona de predominio de la especie disuelta (a la izquierda de $\log K_2$). Puede apreciarse que en dicha zona: $[ML] \gg [M]$, por lo que queda: $[L] = [ML]$, que es el punto de corte de la diagonal de L con la línea de la especie ML en esa zona (punto a). Para una concentración 0.01 M de ML_2 , se obtiene:

$$[L] = [ML] = 10^{-3} M$$

$$[ML_2] \cong 0.01 M$$

$$[M] = 10^{-8} M$$

En caso de disolver la especie ML, el balance de ligando es: $[L] + [ML_2] = [M]$. Ahora, en la zona de predominio de ML se cumple: $[ML_2] \gg [L]$, por lo que: $[ML_2] = [M]$, que es la condición que señala el punto b. En dicho punto:

$$pL = 6 \quad ; \quad [ML_2] = [M] = 10^{-4} M \\ [ML] \cong 0.01 M$$

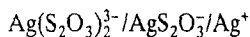
En el caso en que $K_2 > K_1$, la construcción del diagrama es algo diferente. Dicho caso aparece considerado en la resolución gráfica del apartado a) del Ejemplo 3.5. Por otro lado, si se consideran los sistemas de índice de coordinación tres, cuatro o superiores, llegan a establecerse ecuaciones análogas a las vistas, aunque las pendientes de las rectas obtenidas pueden alcanzar ahora valores absolutos de 3, 4 o más. Para estudiar estos sistemas puede consultarse la bibliografía (Burriel, 2000; Vicente Pérez, 1979).

Soluciones gráficas de algunos ejemplos

Ejemplo 1. Resolver gráficamente los apartados a) y b) del Ejemplo 3.2.

Solución:

Se representa el diagrama logarítmico del sistema:



con $\log K_1 = 8.8$ y $\log K_2 = 4.7$ para una concentración $C_i = 0.01 \text{ M}$ (figura A7.3).

a) Para una relación $C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = C_{\text{Ag}^+}$, el balance de ligando es:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] + [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]$$

Como puede observarse, en la zona de predominio de la especie AgS_2O_3^- , el balance anterior puede simplificarse, quedando:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]$$

Esta igualdad se cumple en el punto a) del diagrama, obteniéndose:

$$p\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 6.7$$

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}] = 10^{-4.1} \text{ M}$$

$$[\text{AgS}_2\text{O}_3^-] \cong 10^{-2} \text{ M}$$

b) Para una relación $C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 2C_{\text{Ag}^+}$, el balance de ligando es:

$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 2[\text{Ag}^+] + [\text{AgS}_2\text{O}_3^-]$$

Ahora, en la zona de predominio de la especie $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, el balance anterior puede simplificarse, quedando:

$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = [\text{AgS}_2\text{O}_3^-]$$

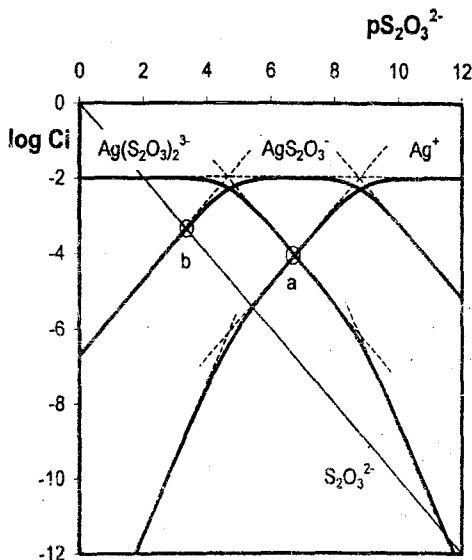


FIGURA A7.3. Diagrama logarítmico del sistema $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} / \text{AgS}_2\text{O}_3^- / \text{Ag}^+$ a $\log C_i = 2$.

Esta igualdad se cumple en el punto b) del diagrama, obteniéndose:

$$[Ag^+] = 10^{-8.8} M ; [Ag(S_2O_3)_3^{2-}] = 10^{-2} M$$

$$\text{y } [AgS_2O_3] = [S_2O_3^{2-}] = 10^{-3.4} M$$

Ejemplo 2. Resolver gráficamente el apartado b) del Ejemplo 3.3.

Solución:

Se representa el diagrama logarítmico del sistema $PbL_2/PbL^+/Pb^{2+}$, donde L^{2-} es el anión picolinato, con $\log K_1 = 4.6$ y $\log K_2 = 3.3$, para una concentración $C_i = 0.01 M$.

La condición de que quede en disolución una concentración de $Pb^{2+} 10^{-8} M$, se cumple en el diagrama en el punto de corte de la línea del Pb^{2+} con la horizontal por $\log C_i = -8$ (punto a). Trazando la vertical por dicho punto y leyendo las concentraciones en los puntos de corte de dicha vertical con las líneas del diagrama, se tiene:

$$pL \cong 1 ; [PbL^+] = 10^{-4.4} M$$

$$[PbL_2] = 10^{-2} M$$

Ejemplo 3. Resolver gráficamente el apartado a) del Ejemplo 3.5.

Solución:

En la figura A7.4 se ha representado el diagrama logarítmico del sistema $Ag(NH_3)_2^+/AgNH_3/Ag^+$ para $C_i = 0.01 M$ con $\log K_1 = 3.2$ y $\log K_2 = 3.9$. En este caso, como $\log K_2 > \log K_1$, el diagrama se ha construido del siguiente modo: se ha representado un único punto del sistema en el valor correspondiente a:

$$\frac{1}{2} (\log K_1 + \log K_2) = 3.55$$

Tomando como origen ese punto se han trazado las rectas de pendiente -2 y $+2$ y, sobre ellas, se han situado los valores de las constan-

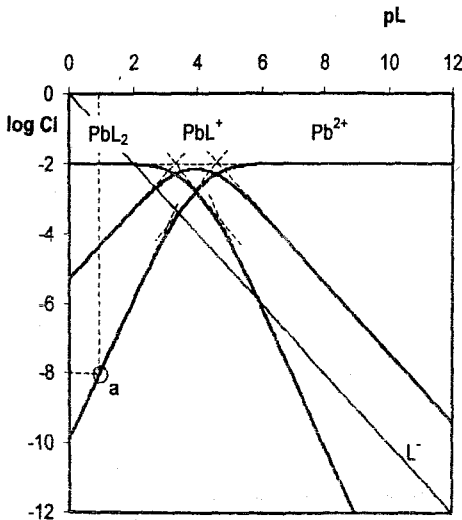


FIGURA A7.4. Diagrama logarítmico del sistema $PbL_2/PbL^+/Pb^{2+}$ a $\log C_i = 2$.

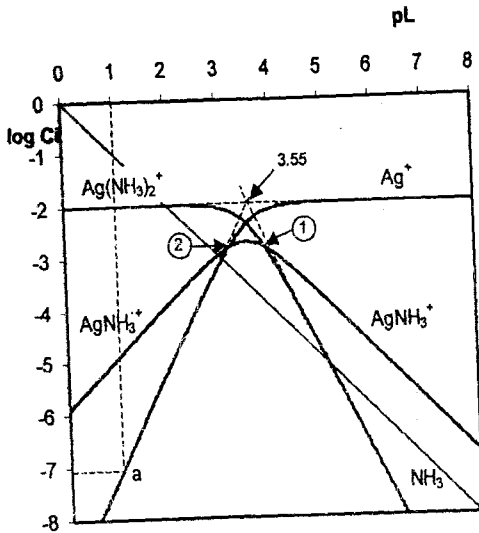


FIGURA A7.5. Diagrama logarítmico del sistema $Ag(NH_3)_2^+/AgNH_3^+/Ag^+$ a $\log C_i = 2$.

tes (puntos 1 y 2). Ahora, tomando como origen cada uno de esos puntos se trazan las rectas de pendiente -1 y $+1$. Sobre la horizontal situada a $\log C_i = 2$ se sitúan las líneas de las especies $Ag(NH_3)_2^+$ y Ag^+ , respectivamente a la izquierda y a la derecha del punto del sistema. Esas líneas se curvan en las proximidades de dicho punto y se cortan 0.30 unidades por debajo del mismo, prolongándose a continuación hasta unirse a las rectas de pendiente 2 y -2 . Finalmente, la especie intermedia $AgNH_3^+$ está situada en las rectas de pendiente 1 y -1 , que se convierten en una curva en la zona comprendida entre $\log K_1$ y $\log K_2$, pasando 0.47 unidades por debajo del punto del sistema.

Para $C_{Ag^+} = 0.01 M$ y $C_{NH_3} = 0.12 M$ se cumple:

$$[NH_3] = C_{NH_3} - 2[Ag^+] = 0.12 - 2 \times 0.01 = 0.10 M$$

Por tanto, la resolución gráfica se obtiene trazando una línea vertical por $pNH_3 = 1$, que corta a las líneas de las diferentes especies en los siguientes puntos:

$$\begin{aligned} [Ag^+] &= 10^{-7.1} M \\ [AgNH_3^+] &= 10^{-4.9} M \\ [Ag(NH_3)_2^+] &= 10^{-2} M \end{aligned}$$

APÉNDICE 8

Productos de solubilidad (pK_s)*

(A 25 °C y fuerza iónica igual a cero, o condiciones próximas)

<i>Compuesto</i>	<i>Equilibrio de solubilidad</i>	<i>pK_s</i>
Ag (I)		
Ag ₂ O óxido de plata (I)	$\frac{1}{2} \text{Ag}_2\text{O} \downarrow + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{OH}^-$	7.7
Ag ₃ AsO ₄ arseniato de plata (I)	$\text{Ag}_3\text{AsO}_4 \downarrow \rightleftharpoons 3\text{Ag}^+ + \text{AsO}_4^{3-}$	22.0
AgBr bromuro de plata (I)	$\text{AgBr} \downarrow \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Br}^-$	12.3
AgBrO ₃ bromato de plata (I)	$\text{AgBrO}_3 \downarrow \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{BrO}_3^-$	4.3
AgCH ₃ COO acetato de plata (I)	$\text{AgCH}_3\text{COO} \downarrow \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	2.7
Ag ₂ C ₂ O ₄ oxalato de plata (I)	$\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 \downarrow \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	11.0
Ag ₂ CO ₃ carbonato de plata (I)	$\text{Ag}_2\text{CO}_3 \downarrow \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	11.0
AgCN cianuro de plata (I)	$\text{AgCN} \downarrow \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{CN}^-$	15.7
AgCl cloruro de plata (I)	$\text{AgCl} \downarrow \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$	9.7
Ag ₂ CrO ₄ cromato de plata (I)	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 \downarrow \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$	12.0
Ag ₄ Fe(CN) ₆ ferrocianuro de plata (I)	$\text{Ag}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \downarrow \rightleftharpoons 4\text{Ag}^+ + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	40.8
AgI ioduro de plata (I)	$\text{AgI} \downarrow \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{I}^-$	16.1
AgIO ₃ iodato de plata (I)	$\text{AgIO}_3 \downarrow \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{IO}_3^-$	7.5
Ag ₂ MoO ₄ molibdato de plata (I)	$\text{Ag}_2\text{MoO}_4 \downarrow \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{MoO}_4^{2-}$	11.6
AgNO ₂ nitrito de plata (I)	$\text{AgNO}_2 \downarrow \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{NO}_2^-$	4.1
Ag ₃ PO ₄ fosfato de plata (I)	$\text{Ag}_3\text{PO}_4 \downarrow \rightleftharpoons 3\text{Ag}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	17.6
Ag ₂ S sulfuro de plata (I)	$\text{Ag}_2\text{S} \downarrow \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{S}^{2-}$	50.1
Ag ₂ SO ₃ sulfito de plata (I)	$\text{Ag}_2\text{SO}_3 \downarrow \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{SO}_3^{2-}$	13.8
Ag ₂ SO ₄ sulfato de plata (I)	$\text{Ag}_2\text{SO}_4 \downarrow \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	4.8
AgSCN tiocianato de plata (I)	$\text{AgSCN} \downarrow \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{SCN}^-$	12.0
Ag ₂ SeO ₃ selenito de plata (I)	$\text{Ag}_2\text{SeO}_3 \downarrow \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{SeO}_3^{2-}$	15.5
Al (III)		
Al(OH) ₃ hidróxido de aluminio (III)	$\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$	33.5
AlAsO ₄ arseniato de aluminio (III)	$\text{AlAsO}_4 \downarrow \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + \text{AsO}_4^{3-}$	15.8
AlPO ₄ fosfato de aluminio (III)	$\text{AlPO}_4 \downarrow \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + \text{PO}_4^{3-}$	18.0

(...)

Compuesto	Equilibrio de solubilidad	pK _s
As (III)		
As ₂ O ₃ óxido de arsénico (III)	$\frac{1}{2} \text{As}_2\text{O}_3 \downarrow + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AsO}^+ + \text{OH}^-$	15.0
As ₂ S ₃ sulfuro de arsénico (III)	$\frac{1}{2} \text{As}_2\text{S}_3 \downarrow + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{HAS}_2$	5.3
Au (I)		
AuOH hidróxido de oro (I)	$\text{AuOH} \downarrow \rightleftharpoons \text{Au}^+ + \text{OH}^-$	19.1
AuI ioduro de oro (I)	$\text{AuI} \downarrow \rightleftharpoons \text{Au}^+ + \text{I}^-$	16.0
AuSCN tiocianato de oro (I)	$\text{AuSCN} \downarrow \rightleftharpoons \text{Au}^+ + \text{SCN}^-$	25.0
Au (III)		
Au(OH) ₃ hidróxido de oro (III)	$\text{Au(OH)}_3 \downarrow \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 3\text{OH}^-$	44.1
Ba (II)		
Ba(OH) ₂ hidróxido de bario(II)	$\text{Ba(OH)}_2 \downarrow \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^-$	2.2
Ba ₃ (AsO ₄) ₂ arseniato de bario (II)	$\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2 \downarrow \rightleftharpoons 3\text{Ba}^{2+} + 2\text{AsO}_4^{3-}$	50.1
Ba(BrO ₃) ₂ bromato de bario (II)	$\text{Ba(BrO}_3)_2 \downarrow \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2\text{BrO}_3^-$	5.3
BaC ₂ O ₄ oxalato de bario(II)	$\text{BaC}_2\text{O}_4 \downarrow \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	7.0
BaCO ₃ carbonato de bario (II)	$\text{BaCO}_3 \downarrow \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	8.3
BaCrO ₄ cromato de bario (II)	$\text{BaCrO}_4 \downarrow \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-}$	9.7
BaF ₂ fluoruro de bario (II)	$\text{BaF}_2 \downarrow \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2\text{F}^-$	5.8
Ba(IO ₃) ₂ iodato de bario (II)	$\text{Ba(IO}_3)_2 \downarrow \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2\text{IO}_3^-$	8.8
BaMoO ₄ molibdato de bario (II)	$\text{BaMoO}_4 \downarrow \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{MoO}_4^{2-}$	7.4
Ba ₃ (PO ₄) ₂ fosfato de bario (II)	$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow \rightleftharpoons 3\text{Ba}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	29.3
BaSO ₃ sulfito de bario (II)	$\text{BaSO}_3 \downarrow \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_3^{2-}$	8.0
BaSO ₄ sulfato de bario (II)	$\text{BaSO}_4 \downarrow \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	10.0
BaSeO ₃ selenito de bario (II)	$\text{BaSeO}_3 \downarrow \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SeO}_3^{2-}$	7.0
BaSeO ₄ seleniato de bario (II)	$\text{BaSeO}_4 \downarrow \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SeO}_4^{2-}$	10.5
Be (II)		
Be(OH) ₂ hidróxido de berilio (II)	$\text{Be(OH)}_2 \downarrow \rightleftharpoons \text{Be}^{2+} + 2\text{OH}^-$	21.0
Bi (III)		
Bi ₂ O ₃ óxido de bismuto (III)	$\frac{1}{2} \text{Bi}_2\text{O}_3 \downarrow + 3/2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Bi}^{3+} + 3\text{OH}^-$	34.0
BiAsO ₄ arseniato de bismuto (III)	$\text{BiAsO}_4 \downarrow \rightleftharpoons \text{Bi}^{3+} + \text{AsO}_4^{3-}$	9.4

Compuesto	Equilibrio de solubilidad	pK_s
BiOBr bromuro de bismutilo	$\text{BiOBr} \downarrow + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Bi}^{3+} + \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	6.2
BiOCl cloruro de bismutilo	$\text{BiOCl} \downarrow + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Bi}^{3+} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	6.7
BiI_3 ioduro de bismuto (III)	$\text{BiI}_3 \downarrow \rightleftharpoons \text{Bi}^{3+} + 3\text{I}^-$	18.1
BiONO_3 nitrato de bismutilo	$\text{BiONO}_3 \downarrow + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Bi}^{3+} + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	6.6
BiPO_4 fosfato de bismuto (III)	$\text{BiPO}_4 \downarrow \rightleftharpoons \text{Bi}^{3+} + \text{PO}_4^{3-}$	22.9
Bi_2S_3 sulfuro de bismuto (III)	$\text{Bi}_2\text{S}_3 \downarrow \rightleftharpoons 2\text{Bi}^{3+} + 3\text{S}^{2-}$	97.0
BiOSCN tiocianato de bismutilo	$\text{BiOSCN} \downarrow \rightleftharpoons \text{BiO}^+ + \text{SCN}^-$	6.8

Ca (II)

Ca(OH)_2 hidróxido de calcio (II)	$\text{Ca(OH)}_2 \downarrow \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^-$	5.0
$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$ arseniato de calcio (II)	$\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \downarrow \rightleftharpoons 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{AsO}_4^{3-}$	18.2
CaC_2O_4 oxalato de calcio (II)	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \downarrow \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	8.7
CaCO_3 carbonato de calcio (II)	$\text{CaCO}_3 \downarrow \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	8.4
CaF_2 fluoruro de calcio (II)	$\text{CaF}_2 \downarrow \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$	10.4
$\text{Ca(IO}_3)_2$ iodato de calcio (II)	$\text{Ca(IO}_3)_2 \downarrow \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{IO}_3^-$	6.2
CaMoO_4 molibdato de calcio (II)	$\text{CaMoO}_4 \downarrow \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{MoO}_4^{2-}$	4.9
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ fosfato de calcio (II)	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow \rightleftharpoons 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	26.0
CaSO_4 sulfato de calcio (II)	$\text{CaSO}_4 \downarrow \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	4.6
CaSeO_3 selenito de calcio (II)	$\text{CaSeO}_3 \downarrow \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SeO}_3^{2-}$	5.5

Ce (III)

Ce(OH)_3 hidróxido de cerio (III)	$\text{Ce(OH)}_3 \downarrow \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} + 3\text{OH}^-$	21.2
$\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ oxalato de cerio (III)	$\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \downarrow \rightleftharpoons 2\text{Ce}^{3+} + 3\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	28.7
CeF_3 fluoruro de cerio (III)	$\text{CeF}_3 \downarrow \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} + 3\text{F}^-$	17.9
$\text{Ce(IO}_3)_3$ iodato de cerio (III)	$\text{Ce(IO}_3)_3 \downarrow \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} + 3\text{IO}_3^-$	9.5
CePO_4 fosfato de cerio (III)	$\text{CePO}_4 \downarrow \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} + \text{PO}_4^{3-}$	18.5
Ce_2S_3 sulfuro de cerio (III)	$\text{Ce}_2\text{S}_3 \downarrow \rightleftharpoons 2\text{Ce}^{3+} + 3\text{S}^{2-}$	10.2
$\text{Ce}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3$ tiosulfato de cerio (III)	$\text{Ce}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3 \downarrow \rightleftharpoons 2\text{Ce}^{3+} + 3\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	24.4

Ce (IV)

Ce(OH)_4 hidróxido de cerio (IV)	$\text{Ce(OH)}_4 \downarrow \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+} + 4\text{OH}^-$	37.2
---	---	------

Cd (II)

Cd(OH)_2 hidróxido de cadmio (II)	$\text{Cd(OH)}_2 \downarrow \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 2\text{OH}^-$	14.4
--	---	------

(...)

Compuesto	Equilibrio de solubilidad	pK_s
$Cd_3(AsO_4)_2$ arseniato de cadmio (II)	$Cd_3(AsO_4)_2 \downarrow \Leftrightarrow 3Cd^{2+} + 2AsO_4^{3-}$	32.7
CdC_2O_4 oxalato de cadmio (II)	$CdC_2O_4 \downarrow \Leftrightarrow Cd^{2+} + C_2O_4^{2-}$	7.8
$CdCO_3$ carbonato de cadmio (II)	$CdCO_3 \downarrow \Leftrightarrow Cd^{2+} + CO_3^{2-}$	13.7
$Cd_2Fe(CN)_6$ ferrocianuro de cadmio (II)	$Cd_2Fe(CN)_6 \downarrow \Leftrightarrow 2Cd^{2+} + Fe(CN)_6^{4-}$	17.4
$CdHg(SCN)_4$ mercuritocianato de cadmio(II)	$CdHg(SCN)_4 \downarrow \Leftrightarrow Cd^{2+} + Hg(SCN)_4^{2-}$	5.4
$Cd(IO_3)_2$ iodato de cadmio (II)	$Cd(IO_3)_2 \downarrow \Leftrightarrow Cd^{2+} + 2IO_3^-$	7.7
$CdMoO_4$ molibdato de cadmio (II)	$CdMoO_4 \downarrow \Leftrightarrow Cd^{2+} + MoO_4^{2-}$	7.2
CdS sulfuro de cadmio (II)	$CdS \downarrow \Leftrightarrow Cd^{2+} + S^{2-}$	27.0
$CdSeO_3$ selenito de cadmio (II)	$CdSeO_3 \downarrow \Leftrightarrow Cd^{2+} + SeO_3^{2-}$	8.9
Co (II)		
$Co(OH)_2$ hidróxido de cobalto (II)	$Co(OH)_2 \downarrow \Leftrightarrow Co^{2+} + 2OH^-$	15.4
$Co_3(AsO_4)_2$ arseniato de cobalto (II)	$Co_3(AsO_4)_2 \downarrow \Leftrightarrow 3Co^{2+} + 2AsO_4^{3-}$	28.1
CoC_2O_4 oxalato de cobalto (II)	$CoC_2O_4 \downarrow \Leftrightarrow Co^{2+} + C_2O_4^{2-}$	5.4
$CoCO_3$ carbonato de cobalto (II)	$CoCO_3 \downarrow \Leftrightarrow Co^{2+} + CO_3^{2-}$	12.1
$Co(CN)_2$ cianuro de cobalto (II)	$CoCN \downarrow \Leftrightarrow Co^{2+} + 2CN^-$	7.8
$Co_2Fe(CN)_6$ ferrocianuro de cobalto (II)	$Co_2Fe(CN)_6 \downarrow \Leftrightarrow 2Co^{2+} + Fe(CN)_6^{4-}$	5.8
CoS sulfuro de cobalto (II)	$CoS \downarrow \Leftrightarrow Co^{2+} + S^{2-}$	21.3
$CoSeO_3$ selenito de cobalto (II)	$CoSeO_3 \downarrow \Leftrightarrow Co^{2+} + SeO_3^{2-}$	30.7
Co (III)		
$Co(OH)_3$ hidróxido de cobalto (III)	$Co(OH)_3 \downarrow \Leftrightarrow Co^{3+} + 3OH^-$	44.5
Cr (III)		
$Cr(OH)_3$ hidróxido de cromo (III)	$Cr(OH)_3 \downarrow \Leftrightarrow Cr^{3+} + 3OH^-$	30.2
$CrAsO_4$ arseniato de cromo (III)	$CrAsO_4 \downarrow \Leftrightarrow Cr^{3+} + AsO_4^{3-}$	20.1
$CrPO_4$ fosfato de cromo (III)	$CrAsO_4 \downarrow \Leftrightarrow Cr^{3+} + PO_4^{3-}$	22.6
Cu (I)		
Cu_2O óxido de cobre (I)	$\frac{1}{2} Cu_2O \downarrow + \frac{1}{2} H_2O \Leftrightarrow Cu^+ + OH^-$	14.7
$CuBr$ bromuro de cobre (I)	$CuBr \downarrow \Leftrightarrow Cu^+ + Br^-$	8.3
$CuCN$ cianuro de cobre (I)	$CuCN \downarrow \Leftrightarrow Cu^+ + CN^-$	19.5
$CuCl$ cloruro de cobre (I)	$CuCl \downarrow \Leftrightarrow Cu^+ + Cl^-$	6.7
CuI ioduro de cobre (I)	$CuI \downarrow \Leftrightarrow Cu^+ + I^-$	12.0
Cu_2S sulfuro de cobre (I)	$Cu_2S \downarrow \Leftrightarrow 2Cu^+ + S^{2-}$	48.5

(…/…)

<i>Compuesto</i>	<i>Equilibrio de solubilidad</i>	<i>pK_s</i>
CuSCN tiocianato de cobre (I)	$\text{CuSCN} \downarrow \Leftrightarrow \text{Cu}^+ + \text{SCN}^-$	13.4
Cu (II)		
Cu(OH)_2 hidróxido de cobre (II)	$\text{Cu(OH)}_2 \downarrow \Leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^-$	18.8
$\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2$ arseniato de cobre (II)	$\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)_2 \downarrow \Leftrightarrow 3\text{Cu}^{2+} + 2\text{AsO}_4^{3-}$	35.1
CuC_2O_4 oxalato de cobre (II)	$\text{CuC}_2\text{O}_4 \downarrow \Leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	7.5
CuCO_3 carbonato de cobre (II)	$\text{CuCO}_3 \downarrow \Leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	9.6
CuCrO_4 cromato de cobre (II)	$\text{CuCrO}_4 \downarrow \Leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-}$	5.4
$\text{Cu}_2\text{Fe(CN)}_6$ ferrocianuro de cobre (II)	$\text{Cu}_2\text{Fe(CN)}_6 \downarrow \Leftrightarrow 2\text{Cu}^{2+} + \text{Fe(CN)}_6^{4-}$	15.9
CuHg(SCN)_4 mercuritocianato de cobre(II)	$\text{CuHg(SCN)}_4 \downarrow \Leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Hg(SCN)}_4^{2-}$	7.5
$\text{Cu(IO}_3)_2$ iodato de cobre (II)	$\text{Cu(IO}_3)_2 \downarrow \Leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{IO}_3^-$	7.1
$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ pirofosfato de cobre (II)	$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \downarrow \Leftrightarrow 2\text{Cu}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$	15.1
CuS sulfuro de cobre (II)	$\text{CuS} \downarrow \Leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-}$	36.1
CuSeO_3 selenito de cobre (II)	$\text{CuSeO}_3 \downarrow \Leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{SeO}_3^{2-}$	7.7
Fe (II)		
Fe(OH)_2 hidróxido de hierro (II)	$\text{Fe(OH)}_2 \downarrow \Leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^-$	14.7
FeC_2O_4 oxalato de hierro (II)	$\text{FeC}_2\text{O}_4 \downarrow \Leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	6.7
FeCO_3 carbonato de hierro (II)	$\text{FeCO}_3 \downarrow \Leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	10.5
FeCrO_4 cromato de hierro (II)	$\text{FeCrO}_4 \downarrow \Leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-}$	5.6
FeS sulfuro de hierro (II)	$\text{FeS} \downarrow \Leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-}$	18.1
Fe (III)		
Fe(OH)_3 hidróxido de hierro (III)	$\text{Fe(OH)}_3 \downarrow \Leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$	37.0
FeAsO_4 arseniato de hierro (III)	$\text{FeAsO}_4 \downarrow \Leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{AsO}_4^{3-}$	20.2
$\text{Fe}_4[\text{Fe(CN)}_6]_3$ ferrocianuro de hierro (III)	$\text{Fe}_4[\text{Fe(CN)}_6]_3 \downarrow \Leftrightarrow 4\text{Fe}^{3+} + 3\text{Fe(CN)}_6^{4-}$	40.5
FePO_4 fosfato de hierro (III)	$\text{FePO}_4 \downarrow \Leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{PO}_4^{3-}$	21.9
Fe_2S_3 sulfuro de hierro (III)	$\text{Fe}_2\text{S}_3 \downarrow \Leftrightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{S}^{2-}$	85.0
$\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3$ selenito de hierro (III)	$\text{Fe}_2(\text{SeO}_3)_3 \downarrow \Leftrightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{SeO}_3^{2-}$	30.7
Hg (I)		
$\text{Hg}_2(\text{OH})_2$ hidróxido de mercurio (I)	$\text{Hg}_2(\text{OH})_2 \downarrow \Leftrightarrow \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{OH}^-$	23.5
$(\text{Hg}_2)_3(\text{AsO}_4)_2$ arseniato de mercurio (I)	$(\text{Hg}_2)_3(\text{AsO}_4)_2 \downarrow \Leftrightarrow 3\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{AsO}_4^{3-}$	30.7
Hg_2Br_2 bromuro de mercurio (I)	$\text{Hg}_2\text{Br}_2 \downarrow \Leftrightarrow \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Br}^-$	22.3
$\text{Hg}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ acetato de mercurio (I)	$\text{Hg}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \downarrow \Leftrightarrow \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{CH}_3\text{COO}^-$	9.4

<i>Compuesto</i>	<i>Equilibrio de solubilidad</i>	<i>pK_s</i>
Hg ₂ C ₂ O ₄ oxalato de mercurio (I)	Hg ₂ C ₂ O ₄ ↓ ⇌ Hg ₂ ²⁺ + C ₂ O ₄ ²⁻	13.0
Hg ₂ CO ₃ carbonato de mercurio (I)	Hg ₂ CO ₃ ↓ ⇌ Hg ₂ ²⁺ + CO ₃ ²⁻	16.1
Hg ₂ (CN) ₂ cianuro de mercurio (I)	Hg ₂ (CN) ₂ ↓ ⇌ Hg ₂ ²⁺ + 2CN ⁻	39.3
Hg ₂ Cl ₂ cloruro de mercurio (I)	Hg ₂ Cl ₂ ↓ ⇌ Hg ₂ ²⁺ + 2Cl ⁻	17.9
Hg ₂ CrO ₄ cromato de mercurio (I)	Hg ₂ CrO ₄ ↓ ⇌ Hg ₂ ²⁺ + CrO ₄ ²⁻	8.7
Hg ₂ I ₂ ioduro de mercurio (I)	Hg ₂ I ₂ ↓ ⇌ Hg ₂ ²⁺ + 2I ⁻	28.3
Hg ₂ (IO ₃) ₂ iodato de mercurio (I)	Hg ₂ (IO ₃) ₂ ↓ ⇌ Hg ₂ ²⁺ + 2IO ₃ ⁻	17.9
Hg ₂ S sulfuro de mercurio (I)	Hg ₂ S↓ ⇌ Hg ₂ ²⁺ + S ²⁻	45.0
Hg ₂ S ₂ O ₃ tiosulfato de mercurio (I)	Hg ₂ S ₂ O ₃ ↓ ⇌ Hg ₂ ²⁺ + S ₂ O ₃ ²⁻	14.2
Hg ₂ SO ₄ sulfato de mercurio (I)	Hg ₂ SO ₄ ↓ ⇌ Hg ₂ ²⁺ + SO ₄ ²⁻	6.1
Hg ₂ (SCN) ₂ tiocianato de mercurio (I)	Hg ₂ (SCN) ₂ ↓ ⇌ Hg ₂ ²⁺ + 2SCN ⁻	19.5
Hg ₂ SeO ₃ selenito de mercurio (I)	Hg ₂ SeO ₃ ↓ ⇌ Hg ₂ ²⁺ + SeO ₃ ²⁻	14.2
Hg (II)		
HgO óxido de mercurio (II)	HgO↓ + H ₂ O ⇌ Hg ²⁺ + 2OH ⁻	25.6
Hg ₂ Fe(CN) ₆ ferrocianuro de mercurio (II)	Hg ₂ Fe(CN) ₆ ↓ ⇌ 2 Hg ²⁺ + Fe(CN) ₆ ⁴⁻	33.8
HgI ₂ ioduro de mercurio (II)	HgI ₂ ↓ ⇌ Hg ²⁺ + 2I ⁻	28.0
Hg(IO ₃) ₂ iodato de mercurio (II)	Hg(IO ₃) ₂ ↓ ⇌ Hg ²⁺ + 2IO ₃ ⁻	18.7
HgS sulfuro de mercurio (II)	HgS↓ ⇌ Hg ²⁺ + S ²⁻	51.0
Hg(SCN) ₂ tiocianato de mercurio (II)	Hg(SCN) ₂ ↓ ⇌ Hg ²⁺ + 2SCN ⁻	19.6
HgSeO ₃ selenito de mercurio (II)	HgSeO ₃ ↓ ⇌ Hg ²⁺ + SeO ₃ ²⁻	13.8
La (III)		
La(OH) ₃ hidróxido de lantano (III)	La(OH) ₃ ↓ ⇌ La ³⁺ + 3OH ⁻	20.7
La ₂ (C ₂ O ₄) ₃ oxalato de lantano (III)	La ₂ (C ₂ O ₄) ₃ ↓ ⇌ 2La ³⁺ + 3C ₂ O ₄ ²⁻	25.0
Li (I)		
Li ₃ PO ₄ fosfato de litio (I)	Li ₃ PO ₄ ↓ ⇌ 3Li ⁺ + PO ₄ ³⁻	12.5
Mg (II)		
Mg(OH) ₂ hidróxido de magnesio (II)	Mg(OH) ₂ ↓ ⇌ Mg ²⁺ + 2OH ⁻	11.1
Mg ₃ (AsO ₄) ₂ arseniato de magnesio (II)	Mg ₃ (AsO ₄) ₂ ↓ ⇌ 3Mg ²⁺ + 2AsO ₄ ³⁻	19.7
MgC ₂ O ₄ oxalato de magnesio (II)	MgC ₂ O ₄ ↓ ⇌ Mg ²⁺ + C ₂ O ₄ ²⁻	4.1
MgCO ₃ carbonato de magnesio (II)	MgCO ₃ ↓ ⇌ Mg ²⁺ + CO ₃ ²⁻	5.0

(…/…)

<i>Compuesto</i>	<i>Equilibrio de solubilidad</i>	<i>pK_s</i>
MgF ₂ fluoruro de magnesio (II)	$\text{MgF}_2 \downarrow \Leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{F}^-$	8.2
MgNH ₄ PO ₄ fosfato amónico magnésico	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \downarrow \Leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+ + \text{PO}_4^{3-}$	12.6
Mg ₃ (PO ₄) ₂ fosfato de magnesio (II)	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow \Leftrightarrow 3\text{Mg}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	27.2
MgSeO ₃ selenito de magnesio (II)	$\text{MgSeO}_3 \downarrow \Leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{SeO}_3^{2-}$	4.9
Mn (II)		
Mn(OH) ₂ hidróxido de manganeso (II)	$\text{Mn}(\text{OH})_2 \downarrow \Leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{OH}^-$	12.7
Mn ₃ (AsO ₄) ₂ arseniato de manganeso (II)	$\text{Mn}_3(\text{AsO}_4)_2 \downarrow \Leftrightarrow 3\text{Mn}^{2+} + 2\text{AsO}_4^{3-}$	28.7
MnC ₂ O ₄ oxalato de manganeso (II)	$\text{MnC}_2\text{O}_4 \downarrow \Leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	15.0
MnCO ₃ carbonato de manganeso (II)	$\text{MnCO}_3 \downarrow \Leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	9.3
Mn ₂ Fe(CN) ₆ ferrocianuro de manganeso (II)	$\text{Mn}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \downarrow \Leftrightarrow 2\text{Mn}^{2+} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	12.1
Mn(IO ₃) ₂ iodato de manganeso (II)	$\text{Mn}(\text{IO}_3)_2 \downarrow \Leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{IO}_3^-$	6.3
Mn ₃ (PO ₄) ₂ fosfato de manganeso (II)	$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow \Leftrightarrow 3\text{Mn}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	22.0
MnS sulfuro de manganeso (II)	$\text{MnS} \downarrow \Leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{S}^{2-}$	13.5
MnSeO ₃ selenito de manganeso (II)	$\text{MnSeO}_3 \downarrow \Leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{SeO}_3^{2-}$	6.9
Mo (VI)		
MoO ₃ óxido de molibdeno (VI)	$\text{MoO}_3 \downarrow + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{MoO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	12.1
Ni (II)		
Ni(OH) ₂ hidróxido de níquel (II)	$\text{Ni}(\text{OH})_2 \downarrow \Leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^-$	15.8
Ni ₃ (AsO ₄) ₂ arseniato de níquel (II)	$\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \downarrow \Leftrightarrow 3\text{Ni}^{2+} + 2\text{AsO}_4^{3-}$	25.5
NiC ₂ O ₄ oxalato de níquel (II)	$\text{NiC}_2\text{O}_4 \downarrow \Leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	7.0
NiCO ₃ carbonato de níquel (II)	$\text{NiCO}_3 \downarrow \Leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	8.2
Ni ₂ Fe(CN) ₆ ferrocianuro de níquel (II)	$\text{Ni}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \downarrow \Leftrightarrow 2\text{Ni}^{2+} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	14.9
NiS sulfuro de níquel (II)	$\text{NiS} \downarrow \Leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{S}^{2-}$	19.4
NiSeO ₃ selenito de níquel (II)	$\text{NiSeO}_3 \downarrow \Leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{SeO}_3^{2-}$	5.0
Pb (II)		
Pb(OH) ₂ hidróxido de plomo (II)	$\text{Pb}(\text{OH})_2 \downarrow \Leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{OH}^-$	14.4
Pb ₃ (AsO ₄) ₂ arseniato de plomo (II)	$\text{Pb}_3(\text{AsO}_4)_2 \downarrow \Leftrightarrow 3\text{Pb}^{2+} + 2\text{AsO}_4^{3-}$	35.4
PbBr ₂ bromuro de plomo (II)	$\text{PbBr}_2 \downarrow \Leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{Br}^-$	5.7
PbC ₂ O ₄ oxalato de plomo (II)	$\text{PbC}_2\text{O}_4 \downarrow \Leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	10.5
PbCO ₃ carbonato de plomo (II)	$\text{PbCO}_3 \downarrow \Leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	13.5
PbCl ₂ cloruro de plomo (II)	$\text{PbCl}_2 \downarrow \Leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{Cl}^-$	4.8

(.../...)

<i>Compuesto</i>	<i>Equilibrio de solubilidad</i>	<i>pK_s</i>
Pb (II)		
PbCrO ₄ cromato de plomo (II)	$\text{PbCrO}_4 \downarrow \Leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-}$	13.4
PbF ₂ fluoruro de plomo (II)	$\text{PbF}_2 \downarrow \Leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{F}^-$	6.3
Pb ₂ Fe(CN) ₆ ferrocianuro de plomo (II)	$\text{Pb}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \downarrow \Leftrightarrow 2\text{Pb}^{2+} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	14.5
PbI ₂ ioduro de plomo (II)	$\text{PbI}_2 \downarrow \Leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^-$	7.6
Pb(IO ₃) ₂ iodato de plomo (II)	$\text{Pb}(\text{IO}_3)_2 \downarrow \Leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{IO}_3^-$	12.5
PbMoO ₄ molibdato de plomo (II)	$\text{PbMoO}_4 \downarrow \Leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{MoO}_4^{2-}$	5.4
Pb ₃ (PO ₄) ₂ fosfato de plomo (II)	$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow \Leftrightarrow 3\text{Pb}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	42.1
PbS sulfuro de plomo (II)	$\text{PbS} \downarrow \Leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-}$	27.9
PbS ₂ O ₃ tiosulfato de plomo (II)	$\text{PbS}_2\text{O}_3 \downarrow \Leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	6.4
PbSO ₄ sulfato de plomo (II)	$\text{PbSO}_4 \downarrow \Leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	7.8
Pb(SCN) ₂ tiocianato de plomo (II)	$\text{Pb}(\text{SCN})_2 \downarrow \Leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{SCN}^-$	4.7
PbSeO ₃ selenito de plomo (II)	$\text{PbSeO}_3 \downarrow \Leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{SeO}_3^{2-}$	11.5
PbSeO ₄ seleniato de plomo (II)	$\text{PbSeO}_4 \downarrow \Leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{SeO}_4^{2-}$	6.8
Pb (IV)		
PbO ₂ óxido de plomo (IV)	$\text{PbO}_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Pb}^{4+} + 4\text{OH}^-$	64.3
Pd (II)		
Pd(OH) ₂ hidróxido de paladio (II)	$\text{Pd}(\text{OH})_2 \downarrow \Leftrightarrow \text{Pd}^{2+} + 2\text{OH}^-$	28.5
Sb (III)		
Sb ₂ O ₃ óxido de antimonio (III)	$\frac{1}{2} \text{Sb}_2\text{O}_3 \downarrow + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{SbO}^+ + \text{OH}^-$	17.1
Sb ₂ S ₃ sulfuro de antimonio (III)	$\frac{1}{2} \text{Sb}_2\text{S}_3 \downarrow + 3\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{H}_3\text{SbO}_3 + 3/2\text{H}_2\text{S}$	14.7
Sb (V)		
Sb ₂ O ₅ óxido de antimonio (V)	$\frac{1}{2} \text{Sb}_2\text{O}_5 \downarrow + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{SbO}_2^+ + \text{OH}^-$	18.7
Sn (II)		
Sn(OH) ₂ hidróxido de estaño (II)	$\text{Sn}(\text{OH})_2 \downarrow \Leftrightarrow \text{Sn}^{2+} + 2\text{OH}^-$	26.5
SnS sulfuro de estaño (II)	$\text{SnS} \downarrow \Leftrightarrow \text{Sn}^{2+} + \text{S}^{2-}$	25.9
Sn (IV)		
Sn(OH) ₄ hidróxido de estaño (IV)	$\text{Sn}(\text{OH})_4 \downarrow \Leftrightarrow \text{Sn}^{4+} + 4\text{OH}^-$	57.0
SnO ₂ óxido de estaño (IV)	$\text{SnO}_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Sn}^{4+} + 4\text{OH}^-$	63.7

<i>Compuesto</i>	<i>Equilibrio de solubilidad</i>	<i>pK_s</i>
Sr (II)		
Sr(OH) ₂ hidróxido de estroncio (II)	$\text{Sr(OH)}_2 \downarrow \Leftrightarrow \text{Sr}^{2+} + 2\text{OH}^-$	3.4
Sr ₃ (AsO ₄) ₂ arseniato de estroncio (II)	$\text{Sr}_3(\text{AsO}_4)_2 \downarrow \Leftrightarrow 3\text{Sr}^{2+} + 2\text{AsO}_4^{3-}$	48.7
Sr(BrO ₃) ₂ bromato de estroncio (II)	$\text{Sr(BrO}_3)_2 \downarrow \Leftrightarrow \text{Sr}^{2+} + 2\text{BrO}_3^-$	1.0
SrC ₂ O ₄ oxalato de estroncio (II)	$\text{SrC}_2\text{O}_4 \downarrow \Leftrightarrow \text{Sr}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	7.2
SrCO ₃ carbonato de estroncio (II)	$\text{SrCO}_3 \downarrow \Leftrightarrow \text{Sr}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	9.0
SrCrO ₄ cromato de estroncio (II)	$\text{SrCrO}_4 \downarrow \Leftrightarrow \text{Sr}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-}$	4.4
SrF ₂ fluoruro de estroncio (II)	$\text{SrF}_2 \downarrow \Leftrightarrow \text{Sr}^{2+} + 2\text{F}^-$	8.5
Sr(IO ₃) ₂ iodato de estroncio (II)	$\text{Sr(IO}_3)_2 \downarrow \Leftrightarrow \text{Sr}^{2+} + 2\text{IO}_3^-$	6.5
SrMoO ₄ molibdato de estroncio (II)	$\text{SrMoO}_4 \downarrow \Leftrightarrow \text{Sr}^{2+} + \text{MoO}_4^{2-}$	6.6
Sr ₃ (PO ₄) ₂ fosfato de estroncio (II)	$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow \Leftrightarrow 3\text{Sr}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	27.8
SrSO ₃ sulfito de estroncio (II)	$\text{SrSO}_3 \downarrow \Leftrightarrow \text{Sr}^{2+} + \text{SO}_3^{2-}$	7.4
SrSO ₄ sulfato de estroncio (II)	$\text{SrSO}_4 \downarrow \Leftrightarrow \text{Sr}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	6.5
SrSeO ₃ selenito de estroncio (II)	$\text{SrSeO}_3 \downarrow \Leftrightarrow \text{Sr}^{2+} + \text{SeO}_3^{2-}$	5.9
SrSeO ₄ seleniato de estroncio (II)	$\text{SrSeO}_4 \downarrow \Leftrightarrow \text{Sr}^{2+} + \text{SeO}_4^{2-}$	5.0
Th (IV)		
Th(OH) ₄ hidróxido de torio (IV)	$\text{Th(OH)}_4 \downarrow \Leftrightarrow \text{Th}^{4+} + 4\text{OH}^-$	44.7
ThF ₄ fluoruro de torio (IV)	$\text{ThF}_4 \downarrow \Leftrightarrow \text{Th}^{4+} + 4\text{F}^-$	28.3
Th(IO ₃) ₄ iodato de torio (IV)	$\text{Th(IO}_3)_4 \downarrow \Leftrightarrow \text{Th}^{4+} + 4\text{IO}_3^-$	14.6
Th(HPO ₄) ₂ hidrógenofosfato de torio (IV)	$\text{Th(HPO}_4)_2 \downarrow \Leftrightarrow \text{Th}^{4+} + 2\text{HPO}_4^{2-}$	20.0
Ti (III)		
Ti(OH) ₃ hidróxido de titanio (III)	$\text{Ti(OH)}_3 \downarrow \Leftrightarrow \text{Ti}^{3+} + 3\text{OH}^-$	40.0
Ti (IV)		
TiO ₂ óxido de titanio (IV)	$\text{TiO}_2 \downarrow + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{TiO}_2^{2+} + 2\text{OH}^-$	29.2
Tl (I)		
TlBr bromuro de talio (I)	$\text{TlBr} \downarrow \Leftrightarrow \text{Tl}^+ + \text{Br}^-$	5.4
TlBrO ₃ bromato de talio (I)	$\text{TlBrO}_3 \downarrow \Leftrightarrow \text{Tl}^+ + \text{BrO}_3^-$	4.1
Tl ₂ CO ₃ carbonato de talio (I)	$\text{Tl}_2\text{CO}_3 \downarrow \Leftrightarrow 2\text{Tl}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	3.9
TlCl cloruro de talio (I)	$\text{TlCl} \downarrow \Leftrightarrow \text{Tl}^+ + \text{Cl}^-$	3.8
Tl ₂ CrO ₄ cromato de talio (I)	$\text{Tl}_2\text{CrO}_4 \downarrow \Leftrightarrow 2\text{Tl}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$	12.0

<i>Compuesto</i>	<i>Equilibrio de solubilidad</i>	<i>pK_s</i>
Tl ₄ Fe(CN) ₆ ferrocianuro de talio (I)	Tl ₄ Fe(CN) ₆ ↓ ⇌ 4Tl ⁺ + Fe(CN) ₆ ⁴⁻	3.2
TII ioduro de talio (I)	TII↓ ⇌ Tl ⁺ + I ⁻	7.2
TlIO ₃ iodato de talio (I)	TlIO ₃ ↓ ⇌ Tl ⁺ + IO ₃ ⁻	5.5
Tl ₂ S sulfuro de talio (I)	Tl ₂ S↓ ⇌ 2Tl ⁺ + S ²⁻	20.3
Tl ₂ S ₂ O ₃ tiosulfato de talio (I)	Tl ₂ S ₂ O ₃ ↓ ⇌ 2Tl ⁺ + S ₂ O ₃ ²⁻	6.7
TISCN tiocianato de talio (I)	TISCN↓ ⇌ Tl ⁺ + SCN ⁻	3.8
TI (III)		
Tl(OH) ₃ hidróxido de talio (III)	Tl(OH) ₃ ↓ ⇌ Tl ³⁺ + 3OH ⁻	45.2
U (IV)		
U(OH) ₄ hidróxido de uranio (IV)	U(OH) ₄ ↓ ⇌ U ⁴⁺ + 4OH ⁻	56.0
UF ₄ fluoruro de uranio (IV)	UF ₄ ↓ ⇌ U ⁴⁺ + 4F ⁻	13.4
U (VI)		
UO ₂ (OH) ₂ hidróxido de uranilo	UO ₂ (OH) ₂ ↓ ⇌ UO ₂ ²⁺ + 2OH ⁻	22.4
UO ₂ NH ₄ AsO ₄ arseniato amónico de uranilo	UO ₂ NH ₄ AsO ₄ ↓ ⇌ UO ₂ ²⁺ + NH ₄ ⁺ + AsO ₄ ³⁻	23.8
UO ₂ C ₂ O ₄ oxalato de uranilo	UO ₂ C ₂ O ₄ ↓ ⇌ UO ₂ ²⁺ + C ₂ O ₄ ²⁻	5.8
(UO ₂) ₂ Fe(CN) ₆ ferrocianuro de uranilo	(UO ₂) ₂ Fe(CN) ₆ ↓ ⇌ 2UO ₂ ²⁺ + Fe(CN) ₆ ⁴⁻	13.1
(UO ₂) ₃ (PO ₄) ₂ fosfato de uranilo	(UO ₂) ₃ (PO ₄) ₂ ↓ ⇌ 3UO ₂ ²⁺ + 2 PO ₄ ³⁻	49.7
UO ₂ NH ₄ PO ₄ fosfato amónico de uranilo	UO ₂ NH ₄ PO ₄ ↓ ⇌ UO ₂ ²⁺ + NH ₄ ⁺ + PO ₄ ³⁻	26.4
V (III)		
V(OH) ₃ hidróxido de vanadio (III)	V(OH) ₃ ↓ ⇌ V ³⁺ + 3OH ⁻	34.4
V (IV)		
VO(OH) ₂ hidróxido de vanadilo	VO(OH) ₂ ↓ ⇌ VO ²⁺ + 2OH ⁻	23.5
Zn (II)		
Zn(OH) ₂ hidróxido de cinc (II)	Zn(OH) ₂ ↓ ⇌ Zn ²⁺ + 2OH ⁻	14.8
Zn ₃ (AsO ₄) ₂ arseniato de cinc (II)	Zn ₃ (AsO ₄) ₂ ↓ ⇌ 3Zn ²⁺ + 2AsO ₄ ³⁻	27.5
ZnC ₂ O ₄ oxalato de cinc (II)	ZnC ₂ O ₄ ↓ ⇌ Zn ²⁺ + C ₂ O ₄ ²⁻	8.8
Zn(CN) ₂ cianuro de cinc (II)	Zn(CN) ₂ ↓ ⇌ Zn ²⁺ + 2CN ⁻	15.5
Zn ₂ Fe(CN) ₆ ferrocianuro de cinc (II)	Zn ₂ Fe(CN) ₆ ↓ ⇌ 2Zn ²⁺ + Fe(CN) ₆ ⁴⁻	15.7

(...)

<i>Compuesto</i>	<i>Equilibrio de solubilidad</i>	<i>pK_s</i>
Zn ₃ K ₂ [Fe(CN) ₆] ₂ ferrocianuro de potasio y cinc (II)	Zn ₃ K ₂ [Fe(CN) ₆] ₂ ↓ ⇌ ⇌ 3Zn ²⁺ + 2K ⁺ + 2Fe(CN) ₆ ⁴⁻	95.0
ZnHg(SCN) ₄ mercuritocianato de cinc (II)	ZnHg(SCN) ₄ ↓ ⇌ Zn ²⁺ + Hg(SCN) ₄ ²⁻	6.7
Zn(IO ₃) ₂ iodato de cinc (II)	Zn(IO ₃) ₂ ↓ ⇌ Zn ²⁺ + 2IO ₃ ⁻	5.4
Zn ₃ (PO ₄) ₂ fosfato de cinc (II)	Zn ₃ (PO ₄) ₂ ↓ ⇌ 3Zn ²⁺ + 2PO ₄ ³⁻	32.0
ZnS sulfuro de cinc (II)	ZnS↓ ⇌ Zn ²⁺ + S ²⁻	24.7
ZnSeO ₃ selenito de cinc (II)	ZnSeO ₃ ↓ ⇌ Zn ²⁺ + SeO ₃ ²⁻	6.6
Zr (IV)		
Zr(OH) ₄ hidróxido de circonio (IV)	Zr(OH) ₄ ↓ ⇌ Zr ⁴⁺ + 4OH ⁻	56.9

* Datos tomados de Burriel, 2000 y Harris, 2001.

<i>Compuesto</i>	<i>Equilibrio de solubilidad</i>	<i>pK_s</i>
Pb (II)		
PbCrO ₄ cromato de plomo (II)	$\text{PbCrO}_4 \downarrow \Leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-}$	13.4
PbF ₂ fluoruro de plomo (II)	$\text{PbF}_2 \downarrow \Leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{F}^-$	6.3
Pb ₂ Fe(CN) ₆ ferrocianuro de plomo (II)	$\text{Pb}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \downarrow \Leftrightarrow 2\text{Pb}^{2+} + \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	14.5
PbI ₂ ioduro de plomo (II)	$\text{PbI}_2 \downarrow \Leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{I}^-$	7.6
Pb(IO ₃) ₂ iodato de plomo (II)	$\text{Pb}(\text{IO}_3)_2 \downarrow \Leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{IO}_3^-$	12.5
PbMoO ₄ molibdato de plomo (II)	$\text{PbMoO}_4 \downarrow \Leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{MoO}_4^{2-}$	5.4
Pb ₃ (PO ₄) ₂ fosfato de plomo (II)	$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow \Leftrightarrow 3\text{Pb}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	42.1
PbS sulfuro de plomo (II)	$\text{PbS} \downarrow \Leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{S}^{2-}$	27.9
PbS ₂ O ₃ tiosulfato de plomo (II)	$\text{PbS}_2\text{O}_3 \downarrow \Leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	6.4
PbSO ₄ sulfato de plomo (II)	$\text{PbSO}_4 \downarrow \Leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	7.8
Pb(SCN) ₂ tiocianato de plomo (II)	$\text{Pb}(\text{SCN})_2 \downarrow \Leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{SCN}^-$	4.7
PbSeO ₃ selenito de plomo (II)	$\text{PbSeO}_3 \downarrow \Leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{SeO}_3^{2-}$	11.5
PbSeO ₄ seleniato de plomo (II)	$\text{PbSeO}_4 \downarrow \Leftrightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{SeO}_4^{2-}$	6.8
Pb (IV)		
PbO ₂ óxido de plomo (IV)	$\text{PbO}_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Pb}^{4+} + 4\text{OH}^-$	64.3
Pd (II)		
Pd(OH) ₂ hidróxido de paladio (II)	$\text{Pd}(\text{OH})_2 \downarrow \Leftrightarrow \text{Pd}^{2+} + 2\text{OH}^-$	28.5
Sb (III)		
Sb ₂ O ₃ óxido de antimonio (III)	$\frac{1}{2} \text{Sb}_2\text{O}_3 \downarrow + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{SbO}^+ + \text{OH}^-$	17.1
Sb ₂ S ₃ sulfuro de antimonio (III)	$\frac{1}{2} \text{Sb}_2\text{S}_3 \downarrow + 3\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{H}_3\text{SbO}_3 + 3/2\text{H}_2\text{S}$	14.7
Sb (V)		
Sb ₂ O ₅ óxido de antimonio (V)	$\frac{1}{2} \text{Sb}_2\text{O}_5 \downarrow + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{SbO}_2^+ + \text{OH}^-$	18.7
Sn (II)		
Sn(OH) ₂ hidróxido de estaño (II)	$\text{Sn}(\text{OH})_2 \downarrow \Leftrightarrow \text{Sn}^{2+} + 2\text{OH}^-$	26.5
SnS sulfuro de estaño (II)	$\text{SnS} \downarrow \Leftrightarrow \text{Sn}^{2+} + \text{S}^{2-}$	25.9
Sn (IV)		
Sn(OH) ₄ hidróxido de estaño (IV)	$\text{Sn}(\text{OH})_4 \downarrow \Leftrightarrow \text{Sn}^{4+} + 4\text{OH}^-$	57.0
SnO ₂ óxido de estaño (IV)	$\text{SnO}_2 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{Sn}^{4+} + 4\text{OH}^-$	63.7

<i>Compuesto</i>	<i>Equilibrio de solubilidad</i>	<i>pK_s</i>
Sr (II)		
Sr(OH) ₂ hidróxido de estroncio (II)	$\text{Sr(OH)}_2 \downarrow \Leftrightarrow \text{Sr}^{2+} + 2\text{OH}^-$	3.4
Sr ₃ (AsO ₄) ₂ arseniato de estroncio (II)	$\text{Sr}_3(\text{AsO}_4)_2 \downarrow \Leftrightarrow 3\text{Sr}^{2+} + 2\text{AsO}_4^{3-}$	48.7
Sr(BrO ₃) ₂ bromato de estroncio (II)	$\text{Sr(BrO}_3)_2 \downarrow \Leftrightarrow \text{Sr}^{2+} + 2\text{BrO}_3^-$	1.0
SrC ₂ O ₄ oxalato de estroncio (II)	$\text{SrC}_2\text{O}_4 \downarrow \Leftrightarrow \text{Sr}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	7.2
SrCO ₃ carbonato de estroncio (II)	$\text{SrCO}_3 \downarrow \Leftrightarrow \text{Sr}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	9.0
SrCrO ₄ cromato de estroncio (II)	$\text{SrCrO}_4 \downarrow \Leftrightarrow \text{Sr}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-}$	4.4
SrF ₂ fluoruro de estroncio (II)	$\text{SrF}_2 \downarrow \Leftrightarrow \text{Sr}^{2+} + 2\text{F}^-$	8.5
Sr(IO ₃) ₂ iodato de estroncio (II)	$\text{Sr(IO}_3)_2 \downarrow \Leftrightarrow \text{Sr}^{2+} + 2\text{IO}_3^-$	6.5
SrMoO ₄ molibdato de estroncio (II)	$\text{SrMoO}_4 \downarrow \Leftrightarrow \text{Sr}^{2+} + \text{MoO}_4^{2-}$	6.6
Sr ₃ (PO ₄) ₂ fosfato de estroncio (II)	$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2 \downarrow \Leftrightarrow 3\text{Sr}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	27.8
SrSO ₃ sulfito de estroncio (II)	$\text{SrSO}_3 \downarrow \Leftrightarrow \text{Sr}^{2+} + \text{SO}_3^{2-}$	7.4
SrSO ₄ sulfato de estroncio (II)	$\text{SrSO}_4 \downarrow \Leftrightarrow \text{Sr}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	6.5
SrSeO ₃ selenito de estroncio (II)	$\text{SrSeO}_3 \downarrow \Leftrightarrow \text{Sr}^{2+} + \text{SeO}_3^{2-}$	5.9
SrSeO ₄ seleniato de estroncio (II)	$\text{SrSeO}_4 \downarrow \Leftrightarrow \text{Sr}^{2+} + \text{SeO}_4^{2-}$	5.0
Th (IV)		
Th(OH) ₄ hidróxido de torio (IV)	$\text{Th(OH)}_4 \downarrow \Leftrightarrow \text{Th}^{4+} + 4\text{OH}^-$	44.7
ThF ₄ fluoruro de torio (IV)	$\text{ThF}_4 \downarrow \Leftrightarrow \text{Th}^{4+} + 4\text{F}^-$	28.3
Th(IO ₃) ₄ iodato de torio (IV)	$\text{Th(IO}_3)_4 \downarrow \Leftrightarrow \text{Th}^{4+} + 4\text{IO}_3^-$	14.6
Th(HPO ₄) ₂ hidrógenofosfato de torio (IV)	$\text{Th(HPO}_4)_2 \downarrow \Leftrightarrow \text{Th}^{4+} + 2\text{HPO}_4^{2-}$	20.0
Ti (III)		
Ti(OH) ₃ hidróxido de titanio (III)	$\text{Ti(OH)}_3 \downarrow \Leftrightarrow \text{Ti}^{3+} + 3\text{OH}^-$	40.0
Ti (IV)		
TiO ₂ óxido de titanio (IV)	$\text{TiO}_2 \downarrow + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{TiO}_2^+ + 2\text{OH}^-$	29.2
Tl (I)		
TlBr bromuro de talio (I)	$\text{TlBr} \downarrow \Leftrightarrow \text{Tl}^+ + \text{Br}^-$	5.4
TlBrO ₃ bromato de talio (I)	$\text{TlBrO}_3 \downarrow \Leftrightarrow \text{Tl}^+ + \text{BrO}_3^-$	4.1
Tl ₂ CO ₃ carbonato de talio (I)	$\text{Tl}_2\text{CO}_3 \downarrow \Leftrightarrow 2\text{Tl}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	3.9
TlCl cloruro de talio (I)	$\text{TlCl} \downarrow \Leftrightarrow \text{Tl}^+ + \text{Cl}^-$	3.8
Tl ₂ CrO ₄ cromato de talio (I)	$\text{Tl}_2\text{CrO}_4 \downarrow \Leftrightarrow 2\text{Tl}^+ + \text{CrO}_4^{2-}$	12.0

<i>Compuesto</i>	<i>Equilibrio de solubilidad</i>	<i>pK_s</i>
Tl ₄ Fe(CN) ₆ ferrocianuro de talio (I)	Tl ₄ Fe(CN) ₆ ↓ ⇌ 4Tl ⁺ + Fe(CN) ₆ ⁴⁻	3.2
TlI ioduro de talio (I)	TlI↓ ⇌ Tl ⁺ + I ⁻	7.2
TlIO ₃ iodato de talio (I)	TlIO ₃ ↓ ⇌ Tl ⁺ + IO ₃ ⁻	5.5
Tl ₂ S sulfuro de talio (I)	Tl ₂ S↓ ⇌ 2Tl ⁺ + S ²⁻	20.3
Tl ₂ S ₂ O ₃ tiosulfato de talio (I)	Tl ₂ S ₂ O ₃ ↓ ⇌ 2Tl ⁺ + S ₂ O ₃ ²⁻	6.7
TlSCN tiocianato de talio (I)	TlSCN↓ ⇌ Tl ⁺ + SCN ⁻	3.8
Tl (III)		
Tl(OH) ₃ hidróxido de talio (III)	Tl(OH) ₃ ↓ ⇌ Tl ³⁺ + 3OH ⁻	45.2
U (IV)		
U(OH) ₄ hidróxido de uranio (IV)	U(OH) ₄ ↓ ⇌ U ⁴⁺ + 4OH ⁻	56.0
UF ₄ fluoruro de uranio (IV)	UF ₄ ↓ ⇌ U ⁴⁺ + 4F ⁻	13.4
U (VI)		
UO ₂ (OH) ₂ hidróxido de uranilo	UO ₂ (OH) ₂ ↓ ⇌ UO ₂ ²⁺ + 2OH ⁻	22.4
UO ₂ NH ₄ AsO ₄ arseniato amónico de uranilo	UO ₂ NH ₄ AsO ₄ ↓ ⇌ UO ₂ ²⁺ + NH ₄ ⁺ + AsO ₄ ³⁻	23.8
UO ₂ C ₂ O ₄ oxalato de uranilo	UO ₂ C ₂ O ₄ ↓ ⇌ UO ₂ ²⁺ + C ₂ O ₄ ²⁻	5.8
(UO ₂) ₂ Fe(CN) ₆ ferrocianuro de uranilo	(UO ₂) ₂ Fe(CN) ₆ ↓ ⇌ 2UO ₂ ²⁺ + Fe(CN) ₆ ⁴⁻	13.1
(UO ₂) ₃ (PO ₄) ₂ fosfato de uranilo	(UO ₂) ₃ (PO ₄) ₂ ↓ ⇌ 3UO ₂ ²⁺ + 2 PO ₄ ³⁻	49.7
UO ₂ NH ₄ PO ₄ fosfato amónico de uranilo	UO ₂ NH ₄ PO ₄ ↓ ⇌ UO ₂ ²⁺ + NH ₄ ⁺ + PO ₄ ³⁻	26.4
V (III)		
V(OH) ₃ hidróxido de vanadio (III)	V(OH) ₃ ↓ ⇌ V ³⁺ + 3OH ⁻	34.4
V (IV)		
VO(OH) ₂ hidróxido de vanadilo	VO(OH) ₂ ↓ ⇌ VO ²⁺ + 2OH ⁻	23.5
Zn (II)		
Zn(OH) ₂ hidróxido de cinc (II)	Zn(OH) ₂ ↓ ⇌ Zn ²⁺ + 2OH ⁻	14.8
Zn ₃ (AsO ₄) ₂ arseniato de cinc (II)	Zn ₃ (AsO ₄) ₂ ↓ ⇌ 3Zn ²⁺ + 2AsO ₄ ³⁻	27.5
ZnC ₂ O ₄ oxalato de cinc (II)	ZnC ₂ O ₄ ↓ ⇌ Zn ²⁺ + C ₂ O ₄ ²⁻	8.8
Zn(CN) ₂ cianuro de cinc (II)	Zn(CN) ₂ ↓ ⇌ Zn ²⁺ + 2CN ⁻	15.5
Zn ₂ Fe(CN) ₆ ferrocianuro de cinc (II)	Zn ₂ Fe(CN) ₆ ↓ ⇌ 2Zn ²⁺ + Fe(CN) ₆ ⁴⁻	15.7

(...)

<i>Compuesto</i>	<i>Equilibrio de solubilidad</i>	<i>pK_s</i>
Zn ₃ K ₂ [Fe(CN) ₆] ₂ ferrocianuro de potasio y cinc (II)	Zn ₃ K ₂ [Fe(CN) ₆] ₂ ↓ ⇌ ⇌ 3Zn ²⁺ + 2K ⁺ + 2Fe(CN) ₆ ⁴⁻	95.0
ZnHg(SCN) ₄ mercuritiocianato de cinc (II)	ZnHg(SCN) ₄ ↓ ⇌ Zn ²⁺ + Hg(SCN) ₄ ²⁻	6.7
Zn(IO ₃) ₂ iodato de cinc (II)	Zn(IO ₃) ₂ ↓ ⇌ Zn ²⁺ + 2IO ₃ ⁻	5.4
Zn ₃ (PO ₄) ₂ fosfato de cinc (II)	Zn ₃ (PO ₄) ₂ ↓ ⇌ 3Zn ²⁺ + 2PO ₄ ³⁻	32.0
ZnS sulfuro de cinc (II)	ZnS↓ ⇌ Zn ²⁺ + S ²⁻	24.7
ZnSeO ₃ selenito de cinc (II)	ZnSeO ₃ ↓ ⇌ Zn ²⁺ + SeO ₃ ²⁻	6.6
Zr (IV)		
Zr(OH) ₄ hidróxido de circonio (IV)	Zr(OH) ₄ ↓ ⇌ Zr ⁴⁺ + 4OH ⁻	56.9

* Datos tomados de Burriel, 2000 y Harris, 2001.

APÉNDICE 9

Reactivos precipitantes

Precipitantes inorgánicos

Elemento	Precipitante	Forma precipitada	Lavado	Tª tratamiento, °C	Forma de pesada
Ag	HCl	AgCl	HNO ₃	150	AgCl
Al	NH ₃	Al(OH) ₃	NH ₄ Cl	1200	Al ₂ O ₃
Ba	H ₂ SO ₄	BaSO ₄	H ₂ O	800	BaSO ₄
Bi	KCl	BiOCl	H ₂ O	110	BiOCl
Br, Cl, I	AgNO ₃	AgBr, AgCl, AgI	HNO ₃	110	AgBr, AgCl, AgI
Ca	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	CaC ₂ O ₄ · H ₂ O	H ₂ O	950	CaO
F	Pb(NO ₃) ₂ · HCl	PbClF		130	PbClF
Fe	NH ₃	Fe(OH) ₃	NH ₃	1000	Fe ₂ O ₃
Hg	H ₂ S	HgS	H ₂ O	< 100	HgS
K	H ₂ PtCl ₆	K ₂ PtCl ₆	Alcohol	< 270	K ₂ PtCl ₆
Mg	(NH ₄) ₂ HPO ₄	MgNH ₄ PO ₄ · 6H ₂ O	NH ₄ NO ₃	1050	Mg ₂ P ₂ O ₇
P	MgSO ₄ · (NH ₄) ₂ SO ₄	MgNH ₄ PO ₄	NH ₄ NO ₃	1050	Mg ₂ P ₂ O ₇
Pb	H ₂ SO ₄	PbSO ₄	H ₂ O	600	PbSO ₄
S	BaCl ₂	BaSO ₄	H ₂ O	800	BaSO ₄
Sn	HNO ₃	SnO ₂ × H ₂ O	H ₂ O	1100	SnO ₂
Metales transición	(NH ₄) ₂ HPO ₄	MHPO ₄	NH ₄ NO ₃	1000	M ₂ P ₂ O ₇
Tierras raras, Zn, Hf, Th, Sc	H ₂ C ₂ O ₄	M(C ₂ O ₄) o M ₂ (C ₂ O ₄) ₃	H ₂ O	1000	MO ₂ o M ₂ O ₃

Precipitantes orgánicos

Elemento	Condiciones	Precipitante	Forma precipitada	T° tratamiento, °C	Forma de pesada
Al, Bi, Cd, Co, Cu, Ga, Fe, In, Hg, Mo, Ni, Nb, Pd, Ag, Ti, Th, W, U, Zn, Zr	pH 4.5	8-hidroxiquinoleína	ML ₄ , ML ₃ , ML ₂	130 > 1000	ML _{4,3,2} óxidos metálicos
Al, Be, Bi, Cd, Cu, Hf, Fe, In, Mg, Mn, Hg, Nb, Pd, Ti, Th, U, Zn, Zr	NH ₃	8-hidroxiquinoleína	ML ₄ , ML ₃ , ML ₂	130 > 1000	ML _{4,3,2} óxidos metálicos
Ni	NH ₃	dimetilglioxima	ML ₂	150	ML ₂
Pd	ácido	dimetilglioxima	ML ₂	150	ML ₂
Co	ácido	1-nitroso-2-naftol	ML ₂	900	óxido metálico
Fe, Hg, Nb, Ta, W, Zr	ácido fuerte	cupferrón	ML ₃	> 1000	óxidos metálicos
Sb, Bi, Ga, Fe, Mo, Sn, Ti, V, W, Zr	ácido diluido	cupferrón	ML ₃	> 1000	óxidos metálicos
Al	neuro	cupferrón	ML ₃	> 1000	óxido metálico
Cu, Cd, Ni	HC ₂ H ₃ O ₂	ácido antranílico	ML ₂	< 225	ML ₂
Zn, Co, Pb	neuro	ácido antranílico	ML ₂	> 1000	óxidos metálicos
Cu	NH ₃	benzoinoxima	ML	> 1000	óxido metálico
Cs, K, Rb, Ag, Tl	ácido-básico	tetraetilborato sódico	ML	< 250	ML
Cr ₂ O ₇ ²⁻ , MnO ₄ ⁻ , ClO ₄ ⁻	ácido	cloruro de tetraetilamonio	ML	< 225	ML

APÉNDICE 10

Potenciales normales o formales*

(Medidos frente al electrodo normal de hidrógeno en condiciones estándar)

Elemento	Semirreacción	E^0 , V
Ag	$\text{Ag}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+$	1.98
	$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	0.80
	$\text{AgCl}\downarrow + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0.22
Al	$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1.66
	$\text{AlF}_6^{3-} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al} + 6\text{F}^-$	-2.07
	$\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2.33
As	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 3\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{AsO}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0.55
	$\text{AsO}^+ + 2\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{As} + \text{H}_2\text{O}$	0.25
	$\text{As} + 3\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{AsH}_3\uparrow$	-0.61
Au	$\text{AuO}_2\downarrow + 4\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	2.51
	$\text{Au}^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Au}^+$	1.40
	$\text{Au}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Au}$	1.50
	$\text{Au}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Au}$	1.69
Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2.90
Be	$\text{Be}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Be}$	-1.85
Bi	$\text{Bi}_2\text{O}_5\downarrow + 10\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{Bi}^{3+} + 5\text{H}_2\text{O}$	1.76
	$\text{Bi}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Bi}$	0.22
B	$\text{B}_4\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 12e^- \rightleftharpoons 4\text{B} + 7\text{H}_2\text{O}$	-0.79
	$2\text{B} + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons \text{B}_2\text{H}_6\uparrow$	-0.15
Br	$\text{BrO}_3^- + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{BrO}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	1.34
	$2\text{BrO}^- + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2.09
	$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	0.77
	$\text{Br}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	1.09
C	$\text{C}_2\text{H}_2\uparrow + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4\uparrow$	0.73
	$\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{CH}_4\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	0.58
	$\text{C} + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{CH}_4\uparrow$	0.13
	$\text{CO}_2\uparrow + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{CO}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	-0.10
	$\text{CO}_2\uparrow + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{HCO}_2\text{H}$	-0.11

(...)

Elemento	Semirreacción	E° , V
Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2.87
Ce	$\text{Ce}^{4+} + e^{-} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	1.74
	$\text{Ce}^{4+} + e^{-} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$ (H_2SO_4 , 1 F)	1.44
	$\text{Ce}^{3+} + 3e^{-} \rightleftharpoons \text{Ce}$	-2.48
Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0.40
Cl	$\text{ClO}_4^{-} + 2\text{H}^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{ClO}_3^{-} + \text{H}_2\text{O}$	1.19
	$\text{ClO}_3^{-} + 2\text{H}^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{ClO}_2^{-} + \text{H}_2\text{O}$	1.16
	$\text{ClO}_2^{-} + 2\text{H}^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{ClO}^{-} + \text{H}_2\text{O}$	1.47
	$2\text{ClO}^{-} + 4\text{H}^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2.04
	$\text{Cl}_2 + 2e^{-} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^{-}$	1.40
Co	$\text{CoO}_2 \downarrow + 4\text{H}^{+} + e^{-} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.42
	$\text{Co}^{3+} + e^{-} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	1.81
	$\text{Co}_2\text{O}_3 \downarrow + 6\text{H}^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons 2\text{Co}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	1.75
	$\text{Co}(\text{OH})_2 \downarrow + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Co} + 2\text{OH}^{-}$	-0.75
	$\text{Co}^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Co}$	-0.28
Cr	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^{+} + 6e^{-} \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.33
	$\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^{-} \rightleftharpoons \text{CrO}_2^{-} + 4\text{OH}^{-}$	-0.16
	$\text{Cr}^{3+} + e^{-} \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0.41
	$\text{Cr}^{3+} + 3e^{-} \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0.74
	$\text{Cr}^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0.91
Cs	$\text{Cs}^{+} + e^{-} \rightleftharpoons \text{Cs}$	-3.02
Cu	$\text{Cu}^{3+} + e^{-} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$	2.30
	$\text{Cu}^{2+} + e^{-} \rightleftharpoons \text{Cu}^{+}$	0.15
	$\text{Cu}^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.34
	$\text{Cu}^{+} + e^{-} \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.52
F	$\text{F}_2 \uparrow + 2\text{H}^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons 2\text{HF}$	2.81
	$\text{F}_2\text{O} \uparrow + 2\text{H}^{+} + 4e^{-} \rightleftharpoons 2\text{F}^{-} + \text{H}_2\text{O}$	2.17
Fe	$\text{Fe}^{3+} + e^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0.77
	$\text{Fe}^{3+} + e^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ (H_2SO_4 , 1 F)	0.68
	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0.36
	$\text{Fe}(\text{fenantrolina})_3^{3+} + e^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{fenantrolina})_3^{2+}$	1.15
	$\text{Fe}(\text{bipiridilo})_3^{3+} + e^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{bipiridilo})_3^{2+}$	1.12
	$\text{Fe}^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.44

(...)

Elemento	Semirreacción	E^0 , V
Ge	$\text{H}_2\text{GeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{Ge} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.13
H	$2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\uparrow$	0.00
Hg	$2\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$	0.92
	$\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}$	0.86
	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	0.79
	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2\downarrow + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0.27
I	$\text{IO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{IO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1.65
	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.16
	$2\text{I}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{I}_2$	1.27
	$3\text{I}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{I}_3^-$	1.15
	$\text{I}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	0.62
	$\text{I}_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3\text{I}^-$	0.54
K	$\text{K}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{K}$	-2.93
La	$\text{La}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{La}$	-2.52
Li	$\text{Li}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3.05
Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.37
Mn	$\text{MnO}_4^- + e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$	0.56
	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	2.26
	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.51
	$\text{MnO}_2\downarrow + 4\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.95
	$\text{Mn}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$	1.51
	$\text{Mn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1.18
Mo	$\text{MoO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{MoO}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	0.61
	$\text{MoO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{Mo}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	0.51
	$\text{MoO}_3\downarrow + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{MoO}_2\downarrow + \text{H}_2\text{O}$	1.10
	$\text{Mo}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Mo}$	-0.20
N	$\text{HNO}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.93
	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	0.84
	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{NO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	0.78
	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{NO}\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	0.96
	$2\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8e^- \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}\uparrow + 5\text{H}_2\text{O}$	1.17
	$\text{HNO}_2 + 7\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	0.86
	$\text{NO}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{NO}\uparrow$	1.46
	$\text{N}_2\uparrow + 8\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2\text{NH}_4^+$	0.27

Elemento	Semirreacción	E^0 , V
Na	$\text{Na}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2.71
Nb	$\text{Nb}_2\text{O}_5\downarrow + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{NbO}_2\downarrow + \text{H}_2\text{O}$	-0.29
	$\text{NbO}_2\downarrow + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{NbO}\downarrow + \text{H}_2\text{O}$	-0.63
	$\text{NbO}\downarrow + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Nb} + \text{H}_2\text{O}$	-0.73
Ni	$\text{NiO}_2\downarrow + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.59
	$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.25
O	$\text{O}_2\uparrow + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	0.68
	$\text{O}_2\uparrow + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1.23
	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1.78
Os	$\text{OsO}_4\downarrow + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{OsO}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	0.96
P	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0.28
	$\text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{P} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.45
	$\text{P} + 3\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{PH}_3\uparrow$	-0.11
Pb	$\text{Pb}^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}$	1.69
	$\text{PbO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{HPbO}_2^- + 3\text{OH}^-$	0.31
	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.13
Pd	$\text{Pd}(\text{OH})_4\downarrow + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pd}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.19
	$\text{Pd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pd}$	0.99
Pt	$\text{PtO}_2\downarrow + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pt}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.84
	$\text{PtCl}_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons \text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	0.72
	$\text{Pt}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pt}$	1.18
Rb	$\text{Rb}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Rb}$	-2.99
S	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$	2.01
	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	0.36
	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8e^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	0.15
	$2\text{SO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.71
	$4\text{SO}_2 + 4\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.54
	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0.22
	$\text{SO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.23
	$\text{S}_2^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{S}^{2-}$	-0.52
$\text{S} + 2e^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$	-0.48	
Sb	$\text{SbO}_2^+ + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{SbO}^+ + \text{H}_2\text{O}$	0.72
	$\text{SbO}^+ + 2\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{Sb} + \text{H}_2\text{O}$	0.21

(...)

Elemento	Semirreacción	E^0 , V
Sb	$\text{Sb}_2\text{O}_3\downarrow + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2\text{Sb} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.15
	$\text{Sb} + 3\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{SbH}_3\uparrow$	-0.51
Se	$\text{HSeO}_4^- + 3\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1.09
	$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.74
	$\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Se}\uparrow$	-0.40
Sn	$\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	0.15
	$\text{SnO}_2\downarrow + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.09
	$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0.14
	$\text{Sn} + 4\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightleftharpoons \text{SnH}_4\uparrow + 4\text{OH}^-$	-1.32
Sr	$\text{Sr}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sr}$	-2.89
Ta	$\text{Ta}_2\text{O}_5\downarrow + 10\text{H}^+ + 10e^- \rightleftharpoons 2\text{Ta} + 5\text{H}_2\text{O}$	-0.75
Te	$\text{H}_2\text{TeO}_4 + 6\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Te}^{4+} + 4\text{H}_2\text{O}$	0.92
	$\text{Te}^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons \text{Te}$	0.57
	$2\text{Te} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Te}_2^{2-}$	-0.84
	$\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Te}\uparrow$	-0.74
Te	$\text{Te}_2^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Te}^{2-}$	-1.45
Th	$\text{Th}^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons \text{Th}$	-1.90
Ti	$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0.10
	$\text{Ti}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{2+}$	-0.37
	$\text{Ti}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1.63
Tl	$\text{Tl}^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Tl}^+$	1.25
	$\text{Tl}_2\text{O}_3\downarrow + 3\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{Tl}^+ + 6\text{OH}^-$	-0.05
	$\text{Tl}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Tl}$	-0.34
U	$\text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.33
	$\text{UO}_2^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{UO}_2^+$	0.16
	$\text{U}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{U}^{3+}$	-0.61
	$\text{U}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{U}$	-1.80
V	$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	1.00
	$\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0.34
	$\text{V}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{V}^{2+}$	-0.26
	$\text{V}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{V}$	-1.18
W	$\text{WO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons \text{W} + 4\text{H}_2\text{O}$	0.05
	$\text{WO}_3\downarrow + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons \text{W} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.09

(...)

Elemento	Semirreacción	E° , V
W	$W_2O_5 \downarrow + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2WO_2 \downarrow + H_2O$	-0.03
	$W_2O_5 \downarrow + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons W + 2H_2O$	-0.12
Zn	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	-0.76
	$ZnOH^- + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Zn + H_2O$	-0.48
Zr	$Zr^{4+} + 4e^- \rightleftharpoons Zr$	-1.54

* Los potenciales han sido tomados de: Burriel, 2000 y Harris, 2001.

APÉNDICE 11
Indicadores redox

Nombre común	Color		E, V ^a
	Red	Ox	
Fenosafranina	incoloro	rojo	0.28
Tetrasulfonato de índigo	incoloro	azul	0.36
Azul de metileno	incoloro	azul	0.53
Difenilamina	incoloro	violeta	0.76 (ácido dil.)
Ácido difenilamino sulfónico	incoloro	violeta	0.84 (ácido dil.)
Erioglaucina A	verde-am.	rojo-azul	1.00
Ácido N-fenilnatantrónico	incoloro	rosa	1.08
<i>o</i> -fenantrolina ferrosa (ferroína)	rojo	azul pálido	1.14
nitro- <i>o</i> -fenantrolina ferrosa (nitroferroína)	rojo-violeta	azul pálido	1.25
rutenio tris(2,2'-bipiridina)	amarillo	azul	1.29

^a Potencial de transición frente al ENH en medio ácido 1 F salvo indicación.

APÉNDICE 12

Patrones primarios redox y principales aplicaciones

Oxidantes utilizados como patrones y valorantes

Reactivo	Medio	Semirreacción	E_p V*
KMnO ₄	ácido	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51
KMnO ₄	neutro	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	1.7-2.3
KMnO ₄	básico	$MnO_4^- + e \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	0.56
Ce(SO ₄) ₂ (NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆ **	ácido	$Ce^{4+} + 1e \rightleftharpoons Ce^{3+}$	1.4-1.7
K ₂ Cr ₂ O ₇ **	ácido	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.33
KBrO ₃ **	ácido + KBr	$BrO_3^- + Br^- + 6H^+ + 4e \rightleftharpoons Br_2 + 3H_2O$	-
		$Br_2 + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	1.09
KIO ₃ **	ácido	$IO_3^- + 6H^+ + 2Cl^- + 4e \rightleftharpoons ICl_2^- + 3H_2O$	1.16
I ₂ **	ácido-neutro-básico	$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$	0.62
H ₅ IO ₆	ácido dil.	$IO_6^{3-} + 6H^+ + 2e \rightleftharpoons IO_3^- + 3H_2O$	1.5
NaOCl	neutro-básico	$ClO^- + H_2O + 2e \rightleftharpoons Cl^- + 2OH^-$	0.9
FeCl ₃	ácido	$Fe^{3+} + 1e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0.77
H ₂ O ₂	ácido-neutro	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$	1.78

* El potencial exacto dependerá del medio de reacción.

** Disponible como patrón tipo primario.

Aplicaciones

Valorante y medio	Analito	Producto de reacción
KMnO ₄ en medio ácido $MnO_4^- + 8H^+ + 5e \Leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	H ₂ C ₂ O ₄ NO ₂ ⁻ As ³⁺	CO ₂ NO ₃ ⁻ AsO ₄ ³⁻
<u>Normalización:</u>		
a) As ₂ O ₃ + 4OH ⁻ ⇌ 2HAsO ₃ ²⁻ + H ₂ O	Br ⁻ Sn ²⁺ peróxidos	Br ₂ Sn ⁴⁺ O ₂
5H ₃ AsO ₃ + 2MnO ₄ ⁻ + 6H ⁺ ⇌ ⇌ 5H ₃ AsO ₄ + 2Mn ²⁺ + 3H ₂ O	Fe ²⁺ Sb ³⁺ SO ₂ H ₂ S	Fe ³⁺ SbO ₄ ³⁻ SO ₄ ²⁻ S
b) 2MnO ₄ ⁻ + 5H ₂ C ₂ O ₄ + 6H ⁺ ⇌ ⇌ 2Mn ²⁺ + 3H ₂ O	Fe(CN) ₆ ⁴⁻ VO ²⁺ Mo ³⁺ U ⁴⁺ Ti ³⁺ Nb ³⁺	Fe(CN) ₆ ³⁻ VO ₃ ⁻ MoO ₄ ²⁻ UO ₂ ²⁺ Ti ⁴⁺ Nb ⁵⁺
<u>D. indirectas</u>		
	MC ₂ O ₄ * S ₂ O ₃ ²⁻	CO ₂ SO ₄ ²⁻
KMnO ₄ en medio neutro $MnO_4^- + 4H^+ + 3e \Leftrightarrow MnO_2 + 2H_2O$	Mn ²⁺	MnO ₂
KMnO ₄ en medio básico $MnO_4^- + 1e \Leftrightarrow MnO_4^{2-}$ IO ₄ ⁻	IO ₃ ⁻ I ⁻ CN ⁻ SO ₃ ²⁻ HS ⁻	IO ₄ ⁻ CNO ⁻ SO ₄ ²⁻ SO ₄ ²⁻

* M = Mg²⁺, Ca²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, La³⁺, Th⁴⁺, Ba²⁺, Sr²⁺, Ce⁴⁺, Ag⁺, Pb²⁺.

Valorante y medio	Analito	Producto de reacción
$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ en medio ácido	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	CO_2
$\text{Ce}^{4+} + 1e \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	NO_2^-	NO_3^-
	As^{3+}	AsO_4^{3-}
<u>Normalización:</u>	Fe^{2+}	Fe^{3+}
	Mo^{5+}	MoO_4^{2-}
$\text{As}_2\text{O}_3 + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{HAsO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	Te^{4+}	TeO_4^{2-}
	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$
$\text{H}_3\text{AsO}_3 + 2\text{Ce}^{4+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$	VO^{2+}	VO_3^-
$\rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{Ce}^{3+} + \text{H}^+$	Ce^{3+}	Ce^{4+}
	H_2O_2	O_2
	U^{4+}	UO_2^{2+}
	<u>D. indirectas</u>	
	$\text{Cu}^+ (\text{HCl})$	Cu^{2+}
	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	SO_4^{2-}
	Ti^{3+}	Ti^{4+}
	Cr^{2+}	Cr^{3+}
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en medio ácido	UO^{2+}	UO_2^{2+}
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	Sn^{2+}	Sn^{4+}
	Cu^+	Cu^{2+}
	Fe^{2+}	Fe^{3+}
	<u>D. indirectas</u>	
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	CH_3COOH
	mat.orgánica*	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
	Cr^{3+}	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
	ClO_3^-	Cl^-
KBrO_3 en medio ácido	Sb^{3+}	Sb^{5+}
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e \rightleftharpoons \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	As^{3+}	AsO_4^{3-}
$\text{BrO}_3^- + 5\text{Br}^- + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	<u>D. indirectas</u>	
	oxinatos met.	dibromo oxina
	NH_2OH	NO_3^-
	Fenol	tribromofenol

* Demanda química de oxígeno (DQO).

Valorante y medio	Analito	Producto de reacción
KIO ₃ en medio ácido	SbCl ₄ ⁻	SbCl ₆ ⁻
a) HCl dil.	AsO ₃ ³⁻	AsO ₄ ³⁻
IO ₃ ⁻ + 5I ⁻ + 6H ⁺ ⇌ 3I ₂ + 3H ₂ O	N ₂ H ₄	N ₂
b) HCl conc.	Hg ₂ Cl ₂	HgCl ₄ ²⁻
IO ₃ ⁻ + 6H ⁺ + 2Cl ⁻ + 4e ⇌ ICl ₂ ⁻ + 3H ₂ O	CuSCN	Cu ²⁺
	Tl ⁺	Tl ³⁺
	Sn ²⁺	Sn ⁴⁺
	<u>D. indirectas</u>	
	VO ₄ ³⁻	VO ²⁺
	sulfuros	SO ₄ ²⁻
I ₂ en medio neutro o ácido dil.		
a) yodimetrías		
I ₂ + 2e ⇌ 2I ⁻	Fe ²⁺	Fe ³⁺
	Sb ³⁺	SbO ⁺
	AsO ₃ ³⁻	AsO ₄ ³⁻
	sulfuros	S
	SO ₂	SO ₃ ²⁻
	ác. ascórbico	ác. dehidroascórbico
	R-SH	RSSR
	H ₂ O*	SO ₃ -piridina
	(SO ₂ -piridina)	
b) yodometrías	Cu ²⁺	↓CuI
2I ⁻ + Ox ⇌ I ₂ + Red	Cl ₂	Cl ⁻
I ₂ + 2S ₂ O ₃ ²⁻ ⇌ 2I ⁻ + S ₄ O ₆ ²⁻	HClO	Cl ⁻
	Br ₂	Br ⁻
<u>Normalización:</u>	BrO ₃ ⁻	Br ⁻
As ₂ O ₃ + 4OH ⁻ ⇌ 2HAsO ₃ ²⁻ + H ₂ O	IO ₃ ⁻	I ₃ ⁻
	IO ₄ ⁻	I ₃ ⁻
H ₃ AsO ₃ + I ₂ + 2H ₂ O ⇌	O ₂ (Mn(OH) ₂)	Mn ²⁺
⇌ H ₃ AsO ₄ + 2I ⁻ + 4H ⁺	H ₂ O ₂	H ₂ O
	O ₃	O ₂
	NO ₂ ⁻	NO
	AsO ₄ ³⁻	AsO ₅ ⁻
	SbCl ₆ ⁻	SbCl ₅ ⁻
	Fe(CN) ₆ ³⁻	Fe(CN) ₆ ⁴⁻
	MnO ₄ ⁻	Mn ²⁺
	MnO ₂	Mn ²⁺
	Cr ₂ O ₇ ²⁻	Cr ³⁺
	Ce ⁴⁺	Ce ³⁺

* Método de Karl Fischer.

Reductores utilizados como patrones y valorantes

Reactivo	Medio	Semirreacción	E_p V*
$\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{**}$ $\text{Fe}^{**}, \text{FeSO}_4$	ácido	$\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0.77
$\text{As}_2\text{O}_3^{**}$	ácido	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.6
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	neutro	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0.22
KI^{**}	ácido-neutro -básico	$\text{I}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	0.62
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4^{**}$	ácido dil. -neutro	$2\text{CO}_2 + 2e \rightleftharpoons \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	-0.5
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6^{**}$	ácido	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0.36
SnCl_2	ácido	$\text{Sn}^{4+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	0.15

* El potencial exacto dependerá del medio de reacción.

** Disponible como patrón tipo primario.