



Programa de la asignatura:

Química analítica

U2

Equilibrio químico



División de Ciencias de la Salud, Biológicas y Ambientales

Índice

Consideraciones específicas de la unidad	3
Presentación de la unidad	3
Competencia específica.....	4
Propósito	4
2.1. Equilibrio químico	5
2.1.1. Constante de equilibrio químico	6
2.1.2. Principio de Le Chatelier.....	9
2.2. Ácidos y bases	13
2.2.1. Ácidos y bases según Brønsted-Lowry	16
2.2.2. Cálculos de pH.....	20
2.2.3. Valoraciones ácido-base	31
2.3. Equilibrio por complejación.....	40
2.3.1. Reacciones de formación de complejos	44
2.3.2. Valoraciones complejométricas	46
2.4. Equilibrio de óxido-reducción	51
2.4.1. Reacciones de óxido-reducción.....	51
2.4.2. Valoraciones de óxido-reducción.....	57
2.5. Equilibrio de precipitados	59
2.5.1. Formación de precipitados	59
2.5.2. Valoraciones por precipitación.....	60
2.5.3. Gravimetría por precipitación.....	62
Cierre de la unidad	64
Fuentes de consulta	65

Consideraciones específicas de la unidad

En esta unidad realizarás actividades las cuales consisten en foros y te permitirán compartir tus opiniones, reflexiones, experiencias o dudas acerca de los temas de la asignatura. El uso de las bases de datos, también te permitirá compartir tus trabajos con tus compañeros, así como recibir comentarios especialmente en la adquisición y aplicación del conocimiento de titulaciones. La sumativa consiste en entregar la primera parte del proyecto de investigación, que consta del desarrollo experimental del mismo.

Finalmente se incluirá un cuadernillo de ejercicios y prácticas, que, en conjunto con las otras actividades, te ayudará adquirir aptitudes y actitudes de autoformación, desarrollo y trabajo en grupo, fundamentales para el logro de las competencias y para tu desempeño profesional.

Presentación de la unidad

Los ácidos y las bases son compuestos químicos con los que interactuamos diariamente y algunos de ellos son de gran importancia para la vida. Por ejemplo, el ion bicarbonato presente en la sangre, impide la desnaturalización de las proteínas por cambios bruscos en las concentraciones de sustancias ácidas o básicas.

Muchas de las sustancias presentes en nuestra casa son ácidos y bases, entre las que encontramos a las frutas, cuyo carácter ácido-base determinan su exquisito sabor.

Como podrás observar, los ácidos y las bases son esenciales en prácticamente todas las aplicaciones de la química. De hecho, a diario se realiza la caracterización ácido-base de casi todos los productos que utilizamos: jabones, champús, tintes, cosméticos, lácteos, refrescos, medicamentos, alimentos enlatados, entre otros. En todos ellos, el pH (grado de acidez o basicidad) juega un papel importante para su adecuada función.

Es por ello por lo que la presente unidad se centra en la aplicación del equilibrio químico a las reacciones ácido-base. Se revisan los conceptos de ácido y base según Brønsted-Lowry y el término de pH según Sorensen, para realizar cálculos de valores de pH y pOH para sustancias ionógenas fuertes y débiles. De igual manera, se revisan las curvas de neutralización ácido-base para localizar el punto de equivalencia que resulta de gran importancia para las valoraciones de analitos presentes en muestras problema. En la presente unidad se examinarán dos casos: la valoración de ácido fuerte-base fuerte y la de ácido débil-base fuerte.

Competencia específica



Utilizar equilibrios químicos para determinar la concentración de sustancias en una muestra problema, mediante la aplicación de métodos volumétricos y gravimétricos.

Propósito

Utilizar el equilibrio químico en las reacciones ácido-base, para calcular el producto iónico del agua y a partir de éste calcular los valores de pH, pOH, concentración de iones $[H^+]$ y de $[OH^-]$ de ácidos y bases fuertes, y de ácidos y bases débiles.

Construir curvas de titulación ácido-base y a partir de ellas hacer cálculos para conocer la concentración de ácidos o bases presentes en una muestra problema.

2.1. Equilibrio químico

En este tema analizaremos la importancia del equilibrio químico el cual sustenta sus bases en la ley de acción de masas y analizaremos los efectos de la temperatura y del tiempo sobre el equilibrio químico. El principio de Le Chatelier nos ayudará a comprender este punto.

Las habilidades que desarrollarás en este tema es la utilización de fórmulas para determinar el equilibrio químico y la comprensión de tan importante estado dentro de un sistema de análisis químico.

En todo proceso químico, la velocidad de transformación de los reactivos hacia un producto tiende a ser cada vez menor conforme la cantidad de estos reactivos se va agotando. Por el contrario, los productos van reaccionando entre sí a una velocidad cada vez mayor, debido a que éstos tienden a aumentar en cantidad. Este proceso continúa hasta que la velocidad de formación de los productos es igual a la velocidad de descomposición de estos para conformar nuevamente los reactivos. Es decir, se establece un sistema dinámico en el que las concentraciones de todas las especies (reactivos y productos) permanecen constantes. Este estado se conoce como **equilibrio químico** (Skoog *et al*, 2005).

En la siguiente figura se muestra gráficamente como se lleva a cabo una reacción. Mientras los reactivos disminuyen, los productos aumentan hasta alcanzar el equilibrio químico.

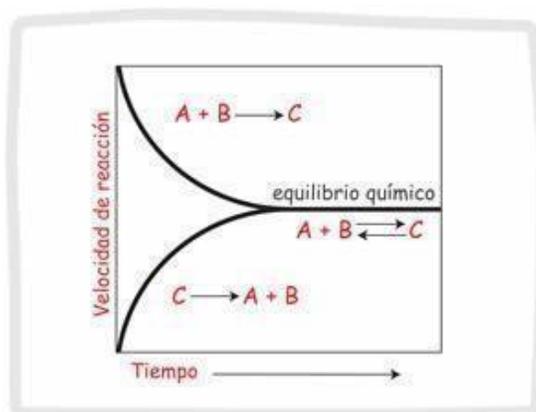
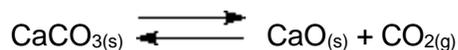


Figura 1. Gráfica que muestra el equilibrio químico.

En la mayoría de los casos, se dice que una reacción química está en equilibrio cuando los productos y los reactivos se forman con la misma velocidad, la reacción es entonces

reversible y fluye en ambas direcciones. Es importante tener en cuenta que, en el equilibrio químico, los reactivos no se utilizan en su totalidad porque continuamente se están constituyendo a partir de los productos, hasta que en cierto momento los reactivos y los productos se formarán a la misma velocidad, y por tanto las concentraciones de estos mismos reactivos y productos permanecerán invariables (Harris, 2001).

Cuando una reacción está en equilibrio químico, no significa que los reactivos y los productos se encuentran en cantidades iguales. La dirección y velocidad de una reacción es una respuesta a la influencia de diversos factores. Un ejemplo de reacción reversible que alcanza el equilibrio es la que se presenta cuando la cal, CaO, que se utiliza para disminuir la acidez de los suelos, se forma a partir de la descomposición de la piedra caliza, CaCO₃.

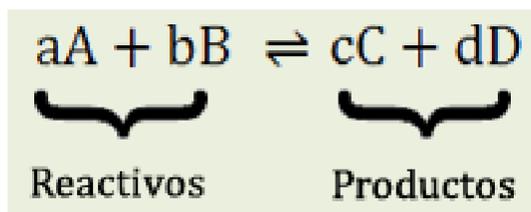


El estado de equilibrio químico es requerido en la mayoría de las técnicas analíticas, debido a que en este estado las concentraciones de reactivos y productos es constante. Las ecuaciones de las constantes de equilibrio describen las relaciones existentes entre las concentraciones de reactivos y productos en equilibrio, lo que permite cuantificar los analitos.

2.1.1. Constante de equilibrio químico

Veamos cómo se determina la constante de equilibrio de una reacción química y cuál es su utilidad en el análisis químico.

Supongamos, la siguiente reacción reversible:



Siendo [A], [B], [C] y [D] las concentraciones molares de los reactivos y los productos una vez que el equilibrio se ha establecido.

La velocidad de la reacción directa (reactivos \rightarrow productos), viene expresada por: $v = k [A]^a [B]^b$; mientras que para el proceso inverso (productos \rightarrow reactivos), la velocidad será: $v' = k' [C]^c [D]^d$, donde k y k' son constantes específicas de cada reacción y dependen solamente de la temperatura.

Cuando se alcanza el equilibrio ambas velocidades son iguales:

$$v = v'$$

Por lo tanto:

$$k [A]^a [B]^b = k' [C]^c [D]^d$$

De donde se deduce que:

$$\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{k'}{k} = K_c$$

Este cociente, llamado también cociente de reacción, es la expresión de la **Ley de acción de masas**, descrita en 1879 por Guldberg y Waage, la cual establece que:

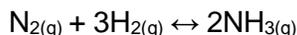
“Para cualquier reacción reversible en equilibrio químico a una temperatura dada se cumple que el producto de las concentraciones molares de los productos, dividido entre el producto de las concentraciones molares de los reactivos, elevadas al exponente que indique el coeficiente de la ecuación estequiométrica, es una constante, denominada constante de equilibrio: K_c ”

La constante de equilibrio K_c no tiene unidades y depende de la temperatura.

El valor de la constante de equilibrio nos da una idea de lo que ocurre en una reacción.

- Si $K_c \geq 1$ la mayoría de los reactivos se han convertido en productos.
- Si $K_c \leq 1$ la mayoría de los reactivos quedan sin reaccionar.

Tomemos como ejemplo la siguiente reacción reversible:



Su constante de equilibrio sería:

$$K_C = \frac{[NH_{3(g)}]^2}{[H_{2(g)}]^3[N_{2(g)}]}$$

El valor numérico de la constante de equilibrio de una reacción no proporciona ninguna información sobre el tiempo necesario para que se alcance el equilibrio, solo indica la extensión en que dicha reacción tiene lugar cuando se alcanza el estado de equilibrio.

Pero ¿cómo se determina el valor de la constante de equilibrio?, veamos este procedimiento utilizando para ello la reacción entre hidrógeno y nitrógeno a la temperatura de 25°C.

Supongamos que en el equilibrio se tienen las siguientes concentraciones:

$$H_2 = 1.20 \text{ mol/L}$$

$$N_{2(g)} = 1.45 \text{ mol/L } NH_3$$

$$H_{2(g)} = 0.345 \text{ mol/L}$$

Sustituyendo los valores en la expresión de la constante de equilibrio tendremos:

$$K_C = \frac{[NH_{3(g)}]^2}{[H_{2(g)}]^3[N_{2(g)}]} = \frac{[0.345]^2}{[1.20]^3[1.45]} = \frac{0.1190}{1.728 \times 1.45} = \frac{0.1190}{2.5056} = 0.04749$$

Si $K_C \leq 1$ la mayoría de los reactivos quedan sin reaccionar

En una reacción química, el tiempo en la formación de los productos es sumamente importante. Dependiendo de la rama del conocimiento o de la rama industrial en donde se piense usarlo, existen productos que es necesario que se formen de manera casi inmediata mientras que con otros conviene que la reacción sea retardada, la constante de equilibrio químico nos proporciona un valor que resulta necesario para considerar lo mencionado anteriormente.

A continuación, explicaremos algunas observaciones importantes sobre ciertos aspectos del equilibrio químico.

Observaciones del equilibrio químico

1. La constante de equilibrio describe la posición del equilibrio, pero no es indicativa de la velocidad a la cual se establece dicha proporción.

Resulta posible almacenar una mezcla de hidrógeno y de oxígeno gaseoso durante muchos meses sin que se forme una cantidad perceptible de agua, sin embargo, si se añade un catalizador (por ejemplo, platino finamente molido) a esta mezcla, la reacción es muy rápida y puede incluso llegar a ser explosiva.

2. La expresión de la constante de equilibrio solamente es válida para sistemas diluidos y para reacciones reversibles en condiciones de equilibrio.
3. Aunque es bastante común escribir la constante de equilibrio sin indicar explícitamente sus unidades, no se trata de una cantidad adimensional. En términos de la forma general de la ley de la acción de las masas, la constante de equilibrio tiene las dimensiones de masa/ volumen.
4. El valor numérico de la constante de equilibrio varía de acuerdo con las unidades utilizadas en la expresión de concentración. En la química analítica lo más común es emplear concentraciones molares. En las reacciones entre gases, las presiones parciales que son proporcionales a las concentraciones son más convenientes.

2.1.2. Principio de Le Chatelier

El equilibrio químico, es un estado en el cual no se produce un cambio neto en la cantidad de reactivos ni productos. Sin embargo, una variación en alguna de las condiciones del equilibrio químico modifica su valor, siendo de gran utilidad en la investigación para la optimización de procesos. Un ejemplo es el hecho de conservar frutas y hortalizas en refrigeración, se modifica la temperatura y se aumenta su tiempo de conservación (vida de anaquel). Del mismo modo, pueden observarse muchas aplicaciones de la variación del equilibrio químico para el beneficio de la sociedad y del medio ambiente.

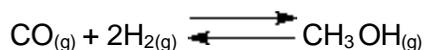
Un cambio de las condiciones del equilibrio químico es la aplicación práctica del **Principio de Le Chatelier** (Skoog *et al*, 2005), que establece:

“La imposición de un cambio de condiciones, a un sistema en equilibrio, provoca que el sistema sufra un reajuste para anular o contrarrestar el efecto del cambio, obteniéndose un nuevo valor en la constante de equilibrio”.

Esta generalización es extremadamente útil para predecir los efectos de las variaciones de temperatura, presión o concentración sobre un sistema en equilibrio. Analicemos lo que sucede al realizar estos cambios.

1.- Efecto de las variaciones de la temperatura:

Si incrementamos la temperatura en un sistema en equilibrio, este se desplazará en el sentido en el que absorba calor (Ley de Van't Hoff). Por ejemplo, veamos la siguiente reacción:

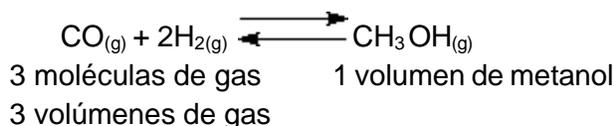


$$\Delta H = -22 \text{ Kcal}$$

Esta se refiere a la reacción directa de la síntesis del metanol, la cual es exotérmica debido a la liberación de calor (ΔH negativo), y por el contrario su reacción inversa será endotérmica, al absorberlo (ΔH positivo). Si incrementamos la temperatura del sistema, el equilibrio se verá desplazado en el sentido en el que absorba calor, es decir, a la izquierda. Por lo que, para incrementar el rendimiento en el metanol, se deberá disminuir la temperatura del sistema aumentando en correspondencia el valor de K_c .

2.- Efecto de la variación de la presión:

Si la presión de un sistema en equilibrio se incrementa, el equilibrio se desplazará de forma que disminuya el volumen, tanto como sea posible. Por ejemplo, retomando la síntesis del metanol, tenemos:



La reacción nos muestra una disminución de volumen, ya que partiendo de dos gases obtenemos sólo uno. Por tanto, al aumentar la presión del sistema se dará un incremento en la obtención del metanol.

Esto lo podemos resumir diciendo, que en una reacción en fase gaseosa que implique un cambio en el número de moléculas de gas, el aumento de presión favorece dicha

reacción, dando lugar a la formación de menor número de moléculas, puesto que este cambio tiende a que disminuya la presión.

En el caso de reacciones en las que intervienen gases y líquidos o sólidos, el efecto de la presión se deberá normalmente a la variación en el número de moléculas gaseosas, debido a que los volúmenes molares de los gases son mucho mayores comparados con los de los líquidos o los sólidos. Por otra parte, en las reacciones en equilibrio de sólidos o líquidos, sin gases, el efecto de la presión es normalmente pequeño y puede calcularse en función de la regla general del cambio de volumen si se conocen las densidades de los productos y de los reaccionantes.

Veamos otros ejemplos:



En ambas reacciones observamos mayor número de sustancias en estado gaseoso en el lado de reactivos, por lo tanto, al aumentar la presión, la reacción se desplazará hacia la formación de productos.

3.- Efecto de las variaciones en la cantidad de disolvente:

De igual manera, las variaciones en la cantidad de disolvente causarán el mismo efecto de la presión en las reacciones gaseosas. Esto es, al aumentar la cantidad del disolvente (dilución), el equilibrio se desplazará en el sentido en que aumente el número de partículas disueltas. Como ejemplo, veamos la dimerización del ácido acético en solución de benceno.



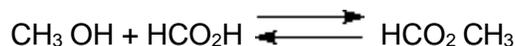
$$K_c = \frac{[(\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2]}{[\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2]^2}$$

Si se diluyera bruscamente la disolución al doble de su volumen inicial y no hubiera cambios en las cantidades relativas de las dos formas de ácido acético, la concentración de cada forma sería justamente la mitad que antes de diluirla.

En la ecuación de la constante de equilibrio, el numerador sería $\frac{1}{2}$ de su valor inicial y el denominador $\frac{1}{4}$ de su valor inicial ($\frac{1}{2}$ al cuadrado).

La razón del numerador al denominador sería el doble de su valor inicial ($\frac{1}{2}$ dividido por $\frac{1}{4}$). Ahora bien, este cociente tiene que volver al valor inicial de K_c . Esto puede hacerse si el numerador se hace más pequeño y el denominador mayor. En otras palabras, una parte del dímero $(\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ tiene que formar $2 \text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$

Las variaciones en la cantidad de disolvente no afectarán el equilibrio en cualquier sistema en el que el número de partículas disueltas que reaccionan sea igual al de los producidos. Por ejemplo, la esterificación del alcohol metílico con ácido fórmico en un disolvente inerte.



4.- Efecto de la variación de la concentración:

Al incrementar la concentración de cualquier componente de algún sistema en equilibrio, la reacción se verá modificada de tal manera que se consuma la parte añadida de la sustancia. Por ejemplo, en la reacción:



El consumo de yodo aumentará si se añade un exceso de hidrógeno.

5.- Efecto de los catalizadores:

Como sabemos, un catalizador es una sustancia química que modifica la velocidad de una reacción, pero nunca llega a formar parte de los reactivos o productos. Por ello, los catalizadores pueden hacer más rápida la aproximación al equilibrio, pero no alteran las concentraciones de equilibrio.

Ahora veamos cómo se aplica el equilibrio químico a las reacciones ácido-base, pero para ello debemos conocer primero qué es un ácido y qué es una base.

2.2. Ácidos y bases

En este tema, observarás las explicaciones de los diferentes conceptos de ácido y base según diferentes enfoques y desarrollarás de la comprensión de la importancia de la escala del pH y su fundamento logarítmico, así como las diferentes maneras de determinarlo a través de herramientas e instrumentos de medición, para conocer las Normas de uso de laboratorio. Consulta las Normas de uso de laboratorio para que tengas conocimiento de ellas.

En química analítica, son de gran importancia la teoría y las aplicaciones del equilibrio químico, el cual es un estado en el que no se produce un cambio neto en la cantidad de reactivos y productos (Harris, 2001). Por tanto, es necesario conocer el valor de la constante de equilibrio químico en una reacción para determinar que tanto se ha completado la reacción en ciertas condiciones, lo que aporta de información en los diferentes métodos de análisis volumétrico y gravimétrico.

En el análisis volumétrico, las reacciones en las que se aplica el equilibrio químico deben ser conocidas con exactitud, para así poder relacionar el peso de las sustancias reaccionantes con el peso de los productos de la reacción.

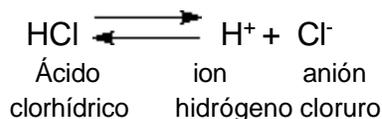
En este caso se analizará el equilibrio químico ácido-base, establecido por la disociación del agua, para comprender las relaciones entre estas sustancias para determinar la concentración de un analito. Definiremos gráficamente su reacción, mediante las llamadas curvas de valoración, para conocer el punto final en que los reactivos se han consumido.

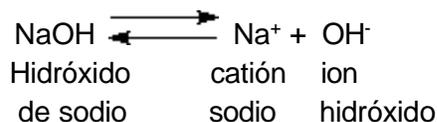
¿Pero qué es un ácido y qué es una base desde el punto de vista químico?

Las sustancias con propiedades ácidas y básicas, ya se conocían desde mucho tiempo atrás, pero la aplicación cuantitativa del equilibrio ácido-base se logró mucho tiempo después cuando Svante Arrhenius (1859-1927) presentó su teoría de disociación electrolítica (Harris, 2001), la cual establece que:

“en disolución acuosa los ácidos se disocian en iones hidrógeno (H^+), y las bases en iones hidróxido (OH^-)”

Como se muestra a continuación:





Observamos que el ácido clorhídrico al momento de disociarse proporciona iones hidrógeno (H^+), mientras que el hidróxido de sodio da como resultado iones hidróxido (OH^-).

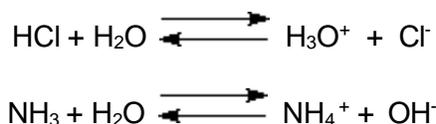
La teoría de Arrhenius tiene ciertas limitaciones (Skoog *et al*, 2005), tales como:

1. Se restringe a disoluciones acuosas, y algunas reacciones ácido-base se realizan en medios no acuosos.
2. Se sabe que los iones en disolución acuosa se encuentran hidratados, de tal manera que el ion hidrógeno no se encuentra libre en disolución acuosa, sino asociado a una molécula de agua formando el ion hidronio (H_3O^+).
3. No explica el carácter básico de sustancias que no contienen iones hidróxido, como el amoníaco (NH_3).

Sin embargo, en el año de 1923 en forma independiente Johannes Brønsted y Thomas Lowry desarrollaron otra teoría más general, que superaba las limitaciones de la teoría de Arrhenius (Skoog *et al*, 2005). Según la teoría de Brønsted-Lowry:

“Un ácido es toda especie química (molécula o ion) capaz de ceder protones (hidrógenos) y una base es toda especie química capaz de aceptar protones”

Esto es:



En el primer caso, el ácido clorhídrico cede un protón al agua, formando el ion hidronio; mientras que en el segundo el amoníaco acepta un hidrógeno del agua, formando los iones amonio e hidróxido.

De tal manera que una sustancia se comportará como un ácido, siempre y cuando posea protones para donar al encontrarse con un aceptor de protones, es decir, una base. De

2.2.1. Ácidos y bases según Brönsted-Lowry

Existen diversos enfoques para la determinación de ácidos y bases, desde el principio se utilizaron distintas clasificaciones, en la elemental definición de Arrhenius establecía que ácido es toda aquella sustancia que en disolución acuosa se ioniza para dar iones H^+ (protones) mientras que base es toda aquella sustancia que en disolución acuosa se ioniza para dar lugar a iones OH^- sin embargo algunos científicos, encontraron esta definición bastante limitada, Brönsted-Lowry propusieron que los ácidos son aquellas sustancias donadoras de protones y las bases lasceptoras de protones, pero para comprender porque llegaron a esta conclusión, debemos revisar ciertos aspectos de la naturaleza de la molécula del agua.

La mayoría de las reacciones químicas que ocurren en la naturaleza se llevan a cabo en disolución acuosa. Recordemos que la molécula del agua presenta enlaces de tipo covalente polar, lo que hace que disuelva una gran cantidad de sustancias. Además, establece uniones electrostáticas entre sus moléculas llamadas puentes de hidrógeno, lo que le da la capacidad de estar presente en nuestro planeta en los tres estados de agregación: sólido, líquido y gas.

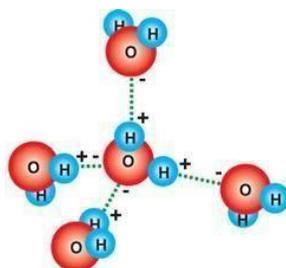


Figura 3. Molécula del agua, formando los puentes de hidrógeno.

Sin embargo, la molécula del agua es capaz de auto ionizarse, es decir, establecer la siguiente reacción:



En la siguiente figura se aprecia la formación del ion hidronio e ion hidróxido u oxhidrilo.

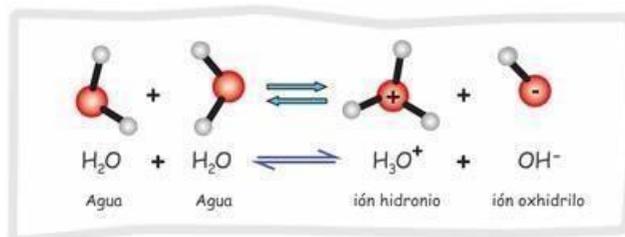


Figura 4. Autonionización del agua.

Por lo tanto, la expresión de la constante de equilibrio o de ionización del agua, sería la siguiente:

$$K = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2}$$

El valor de esta constante de equilibrio, a cualquier temperatura, puede calcularse a partir de las medidas de conductividad del agua destilada (Harris, 2001). Puesto que la concentración del agua destilada es muy elevada, es igual al número de gramos de agua en un litro divididos por la masa molecular, o sea:

$$\frac{1000g}{(18 \frac{g}{mol})(1L)} = 55.5M$$

Y la concentración de iones H₃O⁺ y OH⁻ es muy pequeña, 1x10⁻³ a 25°C, la constante de equilibrio puede simplificarse de la siguiente manera:

$$55.5xK_c = [H_3O^+][OH^-]$$

Y el término 55.5 x K_c puede sustituirse por una constante, K_w, llamada producto iónico del agua.

$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

El valor del producto iónico del agua (K_w) es de 1x10⁻¹⁴ y es la base que establece la escala de pH. Esta escala se utiliza para medir el grado de acidez o alcalinidad de una disolución acuosa. Para ello, es importante conocer la concentración de iones [H₃O⁺] o [OH⁻], cuyas variaciones nos darán indicio de la naturaleza ácido-base de la sustancia en cuestión.

Este producto iónico es constante. Debido a esto, en el agua pura la concentración de los iones hidronio y oxhidrilo es la misma, lo que significa que la concentración de ambos es de 1×10^{-7} .

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14}$$

$$K_w = [1 \times 10^{-7}][1 \times 10^{-7}] = 1 \times 10^{-14}$$

Debido a que las cantidades del producto iónico del agua son muy pequeñas, Sørensen concibió como expresar dichas concentraciones para hacerlas más manipulables, esto lo logró utilizando logaritmos, y de esta manera definió el pH como el logaritmo decimal cambiado de signo de la concentración de iones hidronio $[H_3O^+]$.

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

El pH, por lo tanto, se trata de una medida que nos permite evaluar la acidez o la alcalinidad de una disolución particular. Como cualquier medida, posee una escala propia que indica con exactitud un valor con números del uno al catorce. Dicha escala está representada en la siguiente figura.

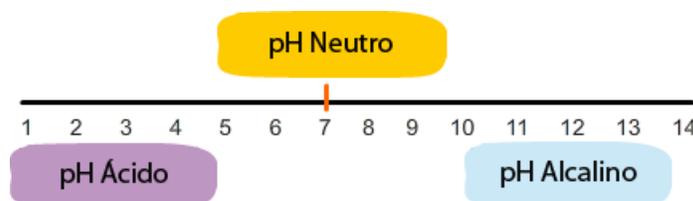


Figura 5. Escala de pH.

De acuerdo con esto:

Una disolución ácida tendrá un $pH < 7$

Una disolución básica o alcalina tendrá un $pH > 7$

Una disolución neutra tendrá un $pH = 7$

Existen varias formas para determinar el pH de una disolución. Una de las más sencillas y utilizadas, es la del papel indicador o tornasol; la técnica consiste en sumergir dicho papel en la disolución durante unos segundos; éste cambiará de color de acuerdo si es ácida a color rojo (o similares) o alcalina a color azul (o similares), como se observa en la figura.

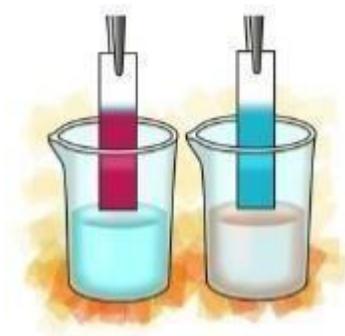


Figura 6. Medición de pH de una disolución con papel tornasol (color rojo, ácida; azul, básica).

A pesar de que en la actualidad el papel indicador ha evolucionado haciendo más precisas sus mediciones, no es un método confiable, pues indica solamente que tan ácida o que tan alcalina es una disolución.



Figura 7. Papel indicador de pH de mayor exactitud.

También se ha observado que otra de las limitantes del papel indicador es que no puede ser utilizado en sustancias coloreadas o turbias.

La manera más eficaz y exacta de medir el pH, es mediante el uso de un pHmetro, el cual es un instrumento (voltímetro) constituido de dos electrodos, uno de referencia y el otro de medición, los cuales al ser sumergidos en una disolución generan una diferencia de corriente eléctrica. Dicha corriente dependerá de la concentración de iones hidronio presentes en la disolución. Ambos electrodos se localizan en el interior de un tubo de vidrio que en uno de sus extremos contiene una membrana porosa, que permite el contacto de la disolución con los electrodos.

El pHmetro mide la diferencia de potencial entre el electrodo de referencia (Ag^+/AgCl) y el de medición, que es sensible a los iones hidronio. La diferencia de potencial es transformada a una señal eléctrica, la cual se traduce en una medida que es registrada en la pantalla del equipo. En el mercado existe una gran variedad de marcas y modelos, sin embargo, todos funcionan bajo el mismo principio.



Figura 8. pHmetro convencional.

Antes de utilizar un pHmetro, se debe calibrar con disoluciones de referencia de pH conocido (disoluciones amortiguadoras, buffer o tampón), las cuales son vendidas por distribuidores de equipo y materiales de laboratorio. Al realizar las mediciones, se debe tener cuidado de que el pHmetro no sea golpeado, ya que es muy frágil y se puede romper; además el bulbo del electrodo debe estar totalmente cubierto por la disolución, para tener mediciones confiables.

A continuación, veremos cómo a partir de la concentración de iones hidronio [H_3O^+] e hidróxido [OH^-], se puede determinar el valor de pH de una sustancia y en consecuencia su carácter ácido-base.

2.2.2. Cálculos de pH

El cálculo del pH de las disoluciones posee una gran importancia para poder interpretar el comportamiento de las distintas sustancias en las reacciones químicas, tanto en sistemas inorgánicos así en como en los sistemas biológicos, ya que al tener establecido un parámetro con las medidas de pH para cierta sustancia específica, se puede saber, por medio de una simple medición, si la sustancia que se compara con la medida patrón ha sufrido alguna alteración y en algunos casos particulares, en medida del aumento o descenso del pH se pueden establecer las causas de tal anomalía, por ejemplo una muestra de orina con pH

alto está asociada a la presencia de cálculos de xantina, cistina, ácido úrico y oxalato de calcio, para lo cual sería necesario reducir el consumo de carne roja, la cual metabolizada produce ácido úrico.

Para determinar si una sustancia es ácida o básica, se requiere conocer las concentraciones de los iones hidronio $[H_3O^+]$ e hidroxilo $[OH^-]$. Sin embargo, la mayoría de las disoluciones son tan diluidas que las concentraciones de sus iones son pequeñas.

Para utilizar números más fáciles de manejar se creó la escala logarítmica. Esta escala es la escala de pH. Matemáticamente, pH se define como menos el logaritmo decimal de la concentración molar de iones hidronio $[H_3O^+]$:

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

Este numerador matemático, *p*, nos indica que debemos calcular el logaritmo decimal de la concentración molar del $[H_3O^+]$ y cambiarlo de signo.

Pero antes de entrar de lleno al cálculo de pH, debemos considerar el grado de disociación de las sustancias, ya sean ácidas o básicas.

Se denominan **ácidos y bases fuertes**, a las sustancias que se disocian casi al 100% al disolverse en agua, es decir, la reacción que ocurre con el disolvente es completa (Skoog *et al*, 2005).

Por ejemplo, veamos el caso del ácido clorhídrico. Si colocamos una concentración de HCl 0.1 M, en el inicio tendremos lo siguiente:

Concentración	HCl	+	H ₂ O	\rightleftharpoons	Cl ⁻	+	H ₃ O ⁺
Inicial	0.1M		exceso				
equilibrio	≈ 0.0				≈ 0.1M		≈ 0.1M

Al llegar al equilibrio, la disociación del ácido será casi completa (≈100%), por ello para calcular el pH bastará con determinar el logaritmo de la concentración del ácido, que será la misma que la del ion hidronio $[H_3O^+]$, mediante la fórmula:

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

$$pH = -\log [0.1]$$

$$pH = 1.0$$

En el caso de las bases fuertes, también hay una disociación completa con el agua; sin embargo, no hay la presencia de iones hidronio, sino de hidróxido, como se muestra a continuación:

Concentración	NaOH	+	H ₂ O	\rightleftharpoons	Na ⁺	+	OH ⁻
Inicial	0.1M		exceso				
equilibrio	≈ 0.0				≈0.1M		≈0.1M

Por lo que, para determinar el valor de pH, no es posible hacerlo de manera directa, sino que habrá que recurrir a otro factor denominado **pOH**.

Pero antes revisemos nuevamente la autoionización del agua. La expresión de la constante de ionización es:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

Si aplicamos el $-\log$ a ambos lados de la ecuación tendremos:

$$-\log K_w = -\log[H_3O^+] - \log[OH^-]$$

Sustituyendo el valor de la constante tendremos que:

$$-\log 1 \times 10^{-14} = -\log[H_3O^+] - \log[OH^-]$$

$$14 = pH + pOH$$

El valor que podemos determinar para las bases es el valor de pOH, y posteriormente despejaremos de la fórmula el pH, esto es:

$$pH = 14 - pOH$$

Por lo que, regresando al problema de las bases fuertes, tendremos que el valor de pH para el NaOH 0.1M, sería:

$$pOH = -\log[OH^-]$$

$$pOH = -\log[0.1]$$

$$pOH = 1.0$$

Finalmente, tendremos que el valor de pH para el NaOH 0.1M, será:

$$pH = 14 - pOH$$

$$pH = 14 - 1.0$$

$$pH = 13.0$$

Podemos resumir el comportamiento de las disoluciones de ácidos y base fuertes, respecto a las concentraciones de $[H_3O^+]$ y $[OH^-]$ de la siguiente manera:

	A cualquier temperatura		A 25°C
Sustancia neutra	$[H_3O^+] = [OH^-]$	pH = pOH	pH = pOH = 7.0
Sustancia ácida	$[H_3O^+] > [OH^-]$	pH < pOH	pH < 7.0 pOH > 7.0
Sustancia básica	$[H_3O^+] < [OH^-]$	pH > pOH	pH > 7.0 pOH < 7.0

Debido a que los ácidos y bases fuertes contienen una gran cantidad de iones en disolución, son capaces de conducir la corriente eléctrica con gran eficacia, y por ello también son denominados electrolitos fuertes.

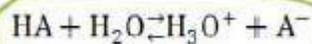
Los **ácidos y las bases fuertes** se disocian en el agua casi al 100%, y son llamados electrolitos fuertes.

Sin embargo, no todas las sustancias se disocian al 100%, para los **ácidos y bases débiles** se presenta una disociación limitada, y por lo tanto el cálculo de pH requiere que se conozca la concentración de iones hidronio $[H_3O^+]$, tomando en cuenta que la concentración de iones hidronio es mucho menor que la concentración molar del ácido (Harris, 2001).

Como los **ácidos y las bases débiles** se disocian en una pequeña proporción, liberan muy pocos iones en la disolución, y por ello limitan el paso de la corriente eléctrica. Por ello, este tipo de sustancias son denominados electrolitos débiles.

Los **ácidos y bases débiles** se disocian en un bajo porcentaje y no conducen adecuadamente la electricidad (electrolitos débiles).

Consideremos **un ácido débil** genérico, el cual representaremos como HA, el cual se **disocia** según la siguiente reacción de equilibrio:



La expresión de la constante de equilibrio sería:

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

De la reacción de disociación del ácido débil HA, la $[H_3O^+] = [A^-]$, despreciando por ello la concentración de $[H_3O^+]$ derivada de la disociación del agua, nos permite escribir que $[H_3O^+][A^-] = [H_3O^+]^2$ y considerando en una primera aproximación que la concentración del ácido no disociado sea igual a la concentración total del ácido C_A , es decir, colocando $[HA] = C_A$, se obtiene:

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_A}$$

De donde tenemos que:

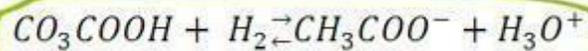
$$\begin{aligned} [H_3O^+]^2 &= K_a \times C_A \\ [H_3O^+] &= \sqrt{K_a \times C_A} \end{aligned}$$

Aplicando $-\log$ a toda la ecuación tendremos:

$$\begin{aligned} -\log[H_3O^+] &= -\log\sqrt{K_a \times C_A} \\ pH &= -\frac{1}{2}\log(K_a \times C_A) \end{aligned}$$

Con esta fórmula podemos calcular el pH de un ácido débil, cuando se conocen la constante K_a y la concentración C_A .

Por ejemplo, para determinar el **valor de pH** de una solución de ácido acético, CH_3COOH , con una concentración de 0.1M, y el valor de $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$, tendremos:



La expresión de la constante y su valor serían:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CO}_3\text{COOH}]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

Por tanto, el valor de pH sería:

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log(K_a \times C_A)$$

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log(1.8 \times 10^{-5} \times 0.1)$$

$$\text{pH} = -\frac{1}{2} \log(1.8 \times 10^{-6})$$

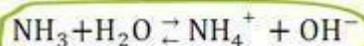
$$\text{pH} = -\frac{1}{2} (-5.74)$$

$$\text{pH} = 2.87$$

Las mismas consideraciones expresadas para el ácido acético como ácido débil típico, puede aplicarse a las bases débiles.

La **base débil** más común es el hidróxido de amonio. El hidróxido de amonio es una disolución de amoníaco en agua y presenta las propiedades que corresponden a una pequeña concentración de iones amonio (NH_4^+) y de iones oxhidrilo (OH^-).

El equilibrio químico se representa de la siguiente manera:



Y la constante de equilibrio sería:

$$K_b \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} 1.8 \times 10^{-5}$$

Por las características del sistema de reacción, tendríamos que $[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$; entonces, la constante K_b , donde la concentración de la base es C_b , queda:

$$K_b = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{NH}_2\text{OH}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_b}$$

De donde tenemos que,

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-]^2 &= C_b \times K_b \\ [\text{OH}^-] &= \sqrt{K_b \times C_b} \end{aligned}$$

Aplicando $-\log$ a toda la ecuación tendríamos que:

$$\begin{aligned} -\log[\text{OH}^-] &= -\log\sqrt{K_b \times C_b} \\ p\text{OH} &= -\log\sqrt{K_b \times C_b} \end{aligned}$$

Sabiendo que $p\text{OH} = 14 - \text{pH}$, y sustituyendo en la fórmula anterior tendremos:

$$14 - pH = -\log\sqrt{K_b \times C_b}$$

Despejando pH finalmente:

$$pH = 14 + \log\sqrt{K_b \times C_b}$$

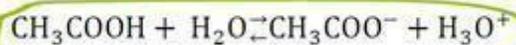
Por ello, para calcular el valor de pH de una disolución de hidróxido de amonio (NH₄OH) con una concentración de 0.1M, cuya K_b es 1.8×10^{-5} , sería:

$$\begin{aligned} pH &= 14 + \log\sqrt{K_b \times C_b} \\ pH &= 14 + \log\sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 0.1} \\ pH &= 11.12 \end{aligned}$$

De igual manera, **se puede utilizar la fórmula matemática de la ecuación cuadrática** para determinar el pH de ácidos y bases débiles.

Veamos nuevamente el ejemplo del **ácido acético 0.10 M** para calcular el valor de su pH.

La reacción de disociación del ácido en agua es:



Y la expresión de la constante de equilibrio sería:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Según la reacción química de disociación del ácido acético:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$$

Y la concentración de [CH₃COOH] sería, la concentración inicial menos la concentración de iones hidronio disociados:

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0.10\text{M} - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Ahora, sustituyendo los datos tendremos:

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{0.10\text{M} - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Por cuestiones de cálculos se sustituye el término $[\text{H}_3\text{O}^+]$, por X y entonces la expresión de la constante de equilibrio, queda así:

$$1.8 \times 10^{-5} = \frac{X^2}{0.10\text{M} - X}$$

Despejando X^2 , queda:

$$\begin{aligned} X^2 &= 1.8 \times 10^{-5}(0.10) - 1.8 \times 10^{-5}X \\ X^2 + 1.8 \times 10^{-5}X - 1.8 \times 10^{-6} &= 0 \end{aligned}$$

Recordemos que la solución de la ecuación cuadrática es:

$$X = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Los valores para los términos a, b y c del ejemplo que se presenta, para aplicarlos en la ecuación cuadrática son:

$$\begin{aligned} a &= 1 \\ b &= 1.8 \times 10^{-5} \\ c &= -1.8 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

Sustituyendo los valores en la ecuación:

$$X = \frac{-1.8 \times 10^{-5} \pm \sqrt{(1.8 \times 10^{-5})^2 - 4(1)(-1.8 \times 10^{-6})}}{2(1)}$$

El valor de X_1 cuando se toma el valor positivo es:

$$X_1 = \frac{-1.8 \times 10^{-5} + 2.6 \times 10^{-3}}{2} = 1.34 \times 10^{-3}$$

El valor de X_2 cuando se toma el valor negativo

$$X_2 = \frac{-1.8 \times 10^{-5} - 2.6 \times 10^{-3}}{2} = 1.30 \times 10^{-3}$$

La respuesta correcta es la que tiene el valor positivo: $x_1 = 1.34 \times 10^{-3}$ recordando que la variable x_p representa $[H_3O^+]$.

Finalmente, para conocer el pH, se aplica,

$$\begin{aligned} pH &= -\log[H^+] \\ pH &= -\log[1.34 \times 10^{-3}] = 2.87 \end{aligned}$$

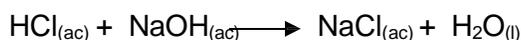
Como podrás apreciar, el resultado por ambos métodos es el mismo, puesto que ambos se fundamentan en el equilibrio químico. Este mismo procedimiento también se puede aplicar a las bases.

Sin embargo, además del carácter ácido o base de las sustancias en dónde más podemos aplicar el equilibrio químico vayamos a revisar las reacciones ácido-base, en las que el equilibrio químico juega un papel importante para cuantificar los ácidos y bases presentes en una sustancia.

2.2.3. Valoraciones ácido-base

La titulación ácido-base, también conocida como valoración, es un método volumétrico cuantitativo donde se aplica el equilibrio químico y se lleva a cabo una reacción de neutralización, esto es de gran utilidad ya que nos permite conocer la concentración real de un ácido o una base presente en una muestra problema.

Una **reacción de neutralización** se presenta cuando un ácido reacciona con una base, o viceversa, para dar como resultado la formación de una sal y agua (Harris, 2001), tal y como se muestra a continuación:



La relación estequiométrica nos indica que un mol de HCl reacciona con un mol de NaOH, esta información nos permite realizar cálculos para determinar la concentración de cualquiera de las sustancias, conociendo la concentración de alguna de ellas.

En una **valoración ácido-base**, la sustancia de concentración conocida se denomina titulante o valorante y la otra sustancia, problema. Al añadir el titulante a la muestra problema se modifica el valor de pH, ya sea que aumente o disminuya, dependiendo de la naturaleza ácida o básica de las sustancias.

Por ejemplo, si tomamos como titulante al NaOH y como problema al HCl, la reacción mostrará un aumento gradual del pH, pasando por la neutralidad, como se observa en la figura 9. Este gráfico es conocido como curva de neutralización o valoración (Skoog *et al*, 2005).

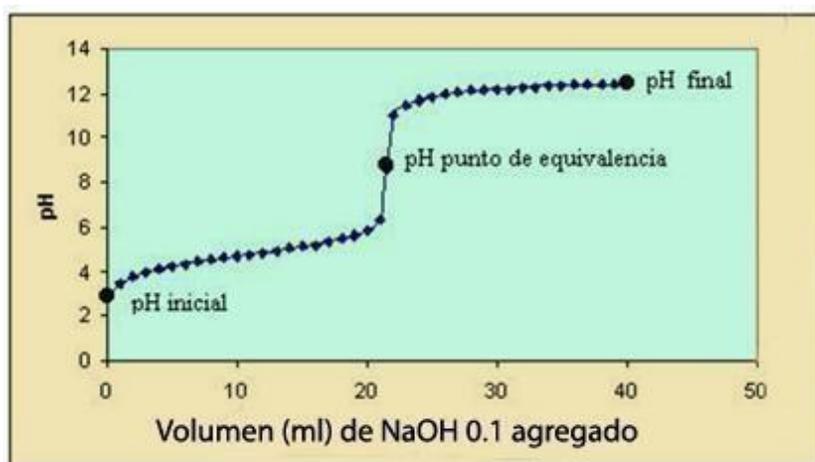


Figura 9. Curva de neutralización, utilizando como titulante NaOH.

Una curva de titulación ácido-base, se obtiene construyendo una gráfica de los valores de pH en función de la cantidad del titulante añadido. Las curvas de titulación son de ayuda para establecer las posibilidades prácticas de una titulación, que sirven para predecir el **punto de equivalencia** o fin de la neutralización (Harris, 2001).

La curva de titulación ácido-base, proporciona información de todo el proceso de la reacción de neutralización como es el punto inicial antes de empezar la neutralización, una serie de puntos antes de llegar a la neutralización, el punto de neutralización o de equivalencia y unos puntos después del punto de equivalencia.

Veamos cómo se construye una curva de titulación. Supongamos que colocamos 10 ml de HCl 0.1M, el cuál será titulado con una disolución de NaOH 0.1M. El pH inicial de la disolución ácida será de 1.00.

Por cada mililitro de NaOH añadido, la décima parte de la concentración del ácido reaccionará hasta la completa neutralización (punto de equivalencia, pH=7), y posteriormente se incrementará el valor de OH⁻, debido al exceso de NaOH, tal y como se muestra en la siguiente tabla:

Volumen (ml) de NaOH 0.1M añadidos	pH
0.0	1.00
1.0	1.04
2.0	1.09
3.0	1.15
4.0	1.22
5.0	1.30
6.0	1.39
7.0	1.52
8.0	1.69
9.0	2.00
10.0	7.00
11.0	12.00
12.0	12.30
13.0	12.47
14.0	12.60
15.0	12.69

16.0	12.77
17.0	12.84
18.0	12.90
19.0	12.95
20.0	13.00

Tabla 1. Variación de pH al añadir diferentes volúmenes de NaOH 0.1M a una disolución de HCl 0.1M.

Al graficar los datos anteriores obtendremos la curva de neutralización, típica de una base fuerte con un ácido fuerte, en la que se observa una curva sigmoidea, en cuyo punto de inflexión se localiza el punto de equivalencia.

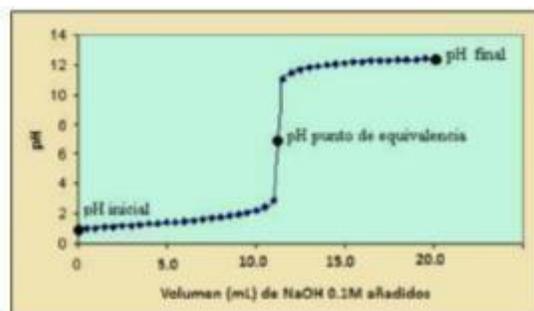


Figura 10. Curva de neutralización de NaOH con HCl.

Al invertir las sustancias, es decir, utilizando el HCl como titulante la curva será muy parecida solo que invertida. Inicialmente comenzará en un pH alto, el cual disminuirá de forma gradual hasta llegar a la neutralización.

En el **punto de equivalencia** o **neutralización**, el ácido y la base reaccionaron por completo. Este punto es de gran importancia, ya que nos indica el término de la reacción. Para llevar a cabo la construcción de una curva de titulación, se utiliza el pHmetro, una bureta y un vaso de precipitados esencialmente, para ello se arma el siguiente aparato o sistema:

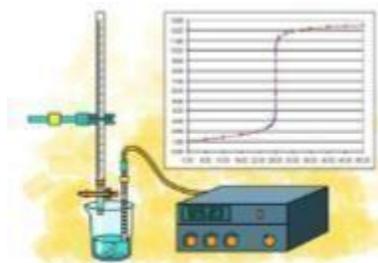


Figura 11. Construcción de una curva de valoración.

En la bureta se coloca la disolución del titulante (NaOH, por ejemplo) y en el vaso la muestra problema (HCl, por ejemplo). Se introduce el electrodo del pHmetro y se determina el valor de pH inicial de la muestra problema, posteriormente se abre la bureta para dejar caer el titulante en un volumen determinado (1.0 ml, por ejemplo), se cierra la bureta y se vuelve a determinar el valor de pH. Se continúa este procedimiento hasta duplicar el volumen del titulante respecto al de la muestra problema. Finalmente se construye la gráfica, en forma manual o mediante el uso de algún software de computadora (*Excel*, por ejemplo), se localiza el punto de equivalencia y con ello el volumen del titulante utilizado para la neutralización. Con el volumen del titulante se puede determinar la concentración de la muestra problema.

En 1891 Ostwald fue el primero en establecer una teoría sobre el funcionamiento de estas sustancias según la cual, un indicador cambia de color cuando pasa del estado no disociado al estado iónico, este cambio se debe a la concentración de iones hidronio de la solución (pH). El cambio de color de los indicadores es debido a una modificación en su constitución. Pueden existir en dos formas tautoméricas cada una de las cuales corresponde a un color diferente.

Algunos de los indicadores más usados en equilibrio ácido-base son:

- a) Fenolftaleína.
- b) Anaranjado de metilo.

Fenolftaleína: Indicador que tiene un carácter ácido muy débil, en el estado no disociado es incolora.

Al reaccionar la fenolftaleína con un hidróxido alcalino, se forma una sal constituida por un ácido débil (Fenolftaleína) y una base fuerte (Hidróxido alcalino). La sal se ioniza fuertemente, encontrándose en la solución suficiente concentración de los iones coloridos para que pueda ser percibida la coloración roja.

Nombre del indicador	Nombre Común	Intervalo de viraje pH	Color ácido	Color alcalino
Fenolftaleína	Fenolftaleína	8.0 -9.8	Incoloro	Rojo-violeta

Tabla 2. Características del indicador fenolftaleína.

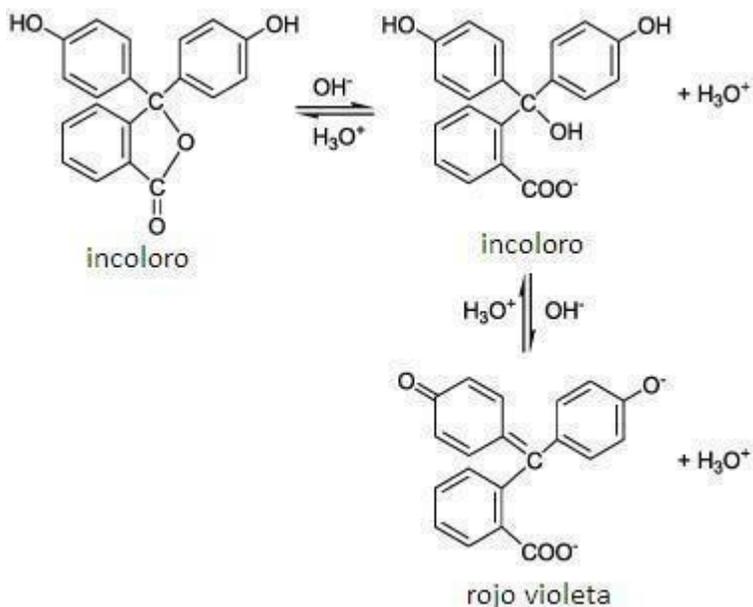


Figura 12. Fórmula estructural de la fenolftaleína, de pH ácido a pH alcalino.

Anaranjado de metilo: Se le conoce como Heliantina o Tropeolina, la zona de viraje va del color amarillo (solución alcalina) al color rojo (solución ácida), y se obtiene un tinte intermedio de un tono naranja – rosado. La zona de viraje del anaranjado de metilo, queda comprendida entre pH 3.1 y 4.4.

Este indicador se emplea en la titulación de bases fuertes y de bases débiles, como KOH, NaOH, Ba (OH)₂ y NH₄OH, así como ácidos fuertes, pero no en la valoración de ácidos débiles como el acético o el oxálico.

Nombre del indicador	Nombre Común	Intervalo de viraje pH	Color ácido	Color alcalino
Dimetilaminoazo bencen sulfonato sódico	Anaranjado de metilo	3.1 – 4.4	Rojo	Amarillo

Tabla 3. Características del indicador anaranjado de metilo.

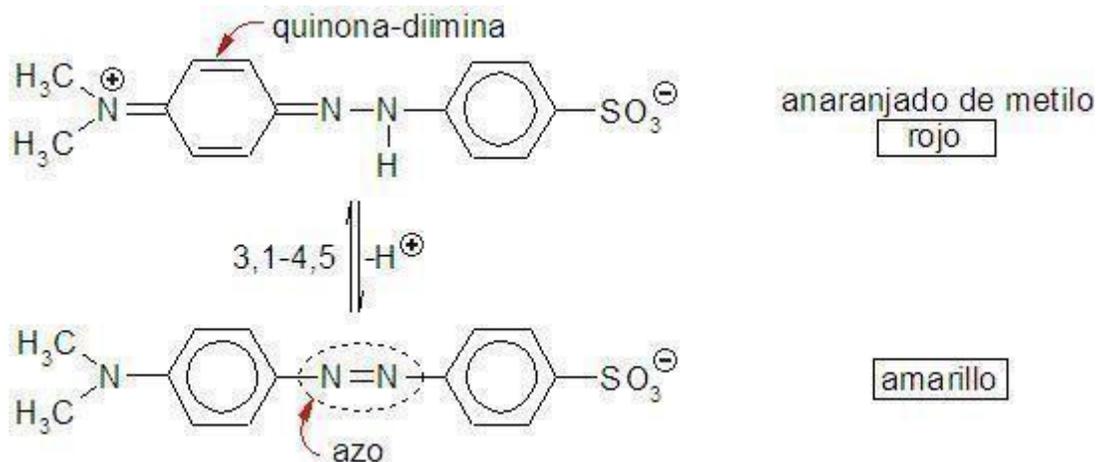


Figura 13. Fórmula estructural del anaranjado de metilo, en pH ácido y alcalino.

Los indicadores ácido-base son utilizados para detectar el punto de equivalencia o fin de la reacción, mediante el cambio de coloración. Para ello, es importante seleccionar el indicador más adecuado dependiendo del valor de pH del punto de equivalencia. En el caso de la valoración entre el NaOH y el HCl, su punto de equivalencia se encuentra entre pH 4 y 10, por lo que el indicador óptimo será la fenolftaleína.

A continuación, se muestran algunos indicadores ácido-base, con los rangos de pH en los cuales realizan sus cambios de color:

Indicador	Color ácido	Intervalo pH	Color básico
Acido pícrico	Incoloro	0.1 - 0.8	Amarillo
Rojo para-metileno	Rojo	1.0 - 3.0	Amarillo
Azul de timol	Rojo	1.8 - 2.8	Amarillo
Amarillo de metilo	Rojo	2.9 - 4.0	Amarillo
2,6-nitrofenol	Incoloro	2.0 - 4.0	Amarillo
Anaranjado de metileno	Rojo	3.1 - 4.0	Amarillo-naranja
Azul de bromofenol	Amarillo	3.0 - 4.0	Azul púrpura
Rojo congo	Azul	3.0 - 5.0	Rojo
Anaranjado de estilo	Rojo	3.4 - 4.5	Amarillo
Rojo de alizarina-5	Amarillo	3.7 - 5.0	Púrpura
Verde de bromocresol	Amarillo	3.8 - 5.4	Azul
Rojo de metileno	Rojo	4.2 - 6.2	Amarillo
Rojo de cloro fenol	Amarillo	4.8 - 6.4	Rojo
Para-nitrofenol	Incoloro	5.0 - 7.0	Amarillo
Azul de bromotimol	Amarillo	6.0 - 7.6	Azul

Rojo de fenol	Amarillo	6.4 - 8.0	Rojo
Azul de timol	Amarillo	8.0 - 9.6	Azul
Fenolftaleína	Incoloro	8.0 - 9.8	Rojo-violeta

Tabla 4. Indicadores de pH utilizados en volumetría ácido-base.

Para llevar a cabo las valoraciones ácido-base utilizando indicadores químicos, requerimos de una bureta, un matraz Erlenmeyer, un soporte universal y pinzas para bureta; con este material se arma el siguiente aparato:

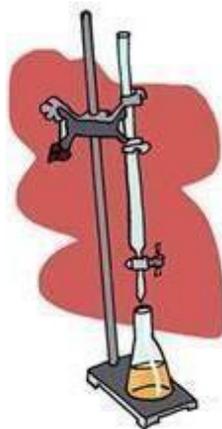


Figura 14. Sistema para realizar una valoración ácido-base.

Se coloca la el titulante en la bureta y en el matraz la muestra problema, junto con una gota del indicador ácido-base. Se adiciona lentamente el titulante a la muestra problema, la cual es agitada constantemente para homogenizar la reacción. La adición del titulante se detiene en el momento en que se observa un cambio en la coloración de la muestra problema.

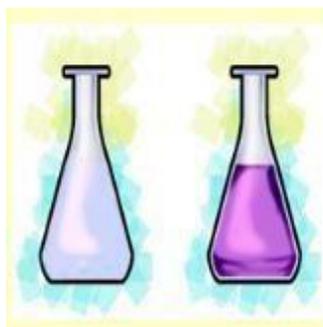


Figura 15. Cambio de color de la fenolftaleína en una titulación ácido base.

Por otro lado, la valoración del ácido débil con la base fuerte difiere de la valoración del ácido fuerte con base fuerte, en tres aspectos importantes:

- 1.- La concentración de iones hidronio al inicio de la valoración es más pequeña, por lo tanto, el pH del ácido débil es mayor que el pH del ácido fuerte.
- 2.- En los primeros momentos de la valoración, el pH de la disolución aumenta con relativa rapidez debido a que la ionización del ácido débil está restringida por el efecto del ion común del anión (sal altamente ionizada) formado en la neutralización.
- 3.- El punto estequiométrico no corresponde a un pH de 7.0, pues la reacción inversa según a la cual el anión A^- (base conjugada de HA) toma cierto número de protones del agua, lo que hace a la disolución ligeramente alcalina.

En la figura, se muestra una curva típica de una valoración ácido débil-base fuerte. En ella se aprecia que la zona en la que se localiza el punto de equivalencia es más corta, así como el punto de equivalencia se localiza desplazado hacia la zona alcalina.

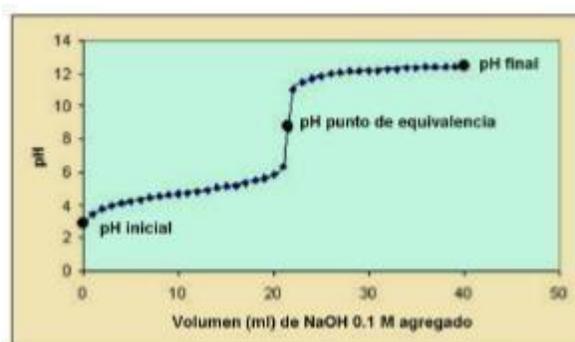


Figura 16. Curva de neutralización ácido débil- base fuerte.

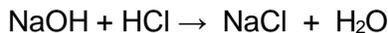
En este caso también la fenolftaleína sería un indicador adecuado para detectar el fin de la reacción, por tener localizado su punto de equivalencia entre los valores 8 y 11 de pH.

Como mencionamos anteriormente, el equilibrio ácido-base es útil para determinar la concentración de algunos ácidos o bases presentes en una muestra problema, para ello es necesario basarnos en la estequiometría de la reacción, así como en el volumen gastado del titulante.

Ahora, veamos cómo a partir de una titulación ácido-base podemos conocer la concentración de un analito en una sustancia determinada.

Supongamos que colocamos 20 ml de NaOH (muestra problema) en el matraz y lo titulamos con 50 ml HCl 0.01M en presencia de fenolftaleína. ¿Cuál será la concentración del NaOH?

Para ello, analizamos la reacción y la balanceamos:



Observamos que la reacción está balanceada y que la información que nos proporciona es, que un mol de NaOH reacciona con 1 mol de HCl. Iniciaremos determinando el número de mol de HCl que reaccionaron mediante la fórmula de molaridad:

$$M = \frac{n}{V}$$

Donde M= molaridad, n= mol y V = volumen en litros. Despejando n tendremos:

$$n = MV$$

Sustituyendo los valores, sería:

$$n = \left(\frac{0.01 \text{ mol}}{l}\right)(0.050 \text{ l})$$

$$n = 0.0005 \text{ mol}$$

Como la relación estequiométrica es 1 mol de HCl reacciona con 1 mol de NaOH, el número de mol que reaccionaron de HCl será el mismo que el mol de NaOH en la muestra.

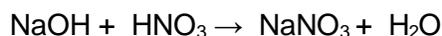
$$\text{mol HCl} = \text{mol NaOH} = 0.0005 \text{ mol}$$

Por lo tanto, podemos conocer la concentración del NaOH, sustituyendo en la fórmula de molaridad los datos conocidos:

$$M = \frac{n}{V}$$

$$M = \frac{0.0005 \text{ mol}}{0.02 \text{ l}} = 0.025 \frac{\text{mol}}{\text{l}} = 0.025 \text{ M}$$

Veamos otro ejemplo. En este caso queremos calcular el volumen de una disolución de NaOH 0.1 M que se requiere para neutralizar 27.5 ml de una disolución 0.25 M de HNO₃.



Nuevamente observamos que la relación estequiométrica es: 1 mol de NaOH reacciona con 1 mol de HNO₃, por lo que procederemos a determinar el número de mol de HNO₃ a reaccionar:

$$M = \frac{n}{V}$$

$$n = MV$$

$$n = \left(\frac{0.25 \text{ } \cancel{\text{mg}}}{\cancel{\text{l}}}\right) (0.0275 \text{ l})$$

$$n = 0.0068 \text{ mol}$$

$$\text{mol HNO}_3 = \text{mol NaOH} = 0.0068 \text{ mol}$$

Ahora despejamos el volumen y sustituimos los valores:

$$M = \frac{n}{V}$$

$$V = \frac{n}{M}$$

$$V = \frac{0.0068 \text{ mol}}{0.1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}}$$

$$V = 0.068 \text{ l} = 68.7 \text{ ml de NaOH}$$

2.3. Equilibrio por complejación

La mayor parte de los iones metálicos pueden ejercer atracción sobre especies químicas negativas o con electrones libres, dando lugar a la formación de **compuestos de coordinación** o **complejos** (ML_n), en el cual, el ion metálico recibe el nombre de **ion central** del complejo (M) y los grupos L, **ligandos**, los cuales se unen al ion central mediante un enlace covalente coordinado.

En el enlace covalente coordinado del complejo, el ion metálico es el aceptor de electrones, mientras que el ligando actúa como donador de estos para establecer el enlace.



Los compuestos de coordinación o complejos son sustancias químicas de gran importancia pues muchas de ellas se encuentran en la naturaleza realizando funciones trascendentes en los seres vivos. Como ejemplo tenemos a la hemoglobina, la cual es

una proteína que transporta oxígeno en la sangre. Su ion central es el hierro (Fe^{2+}) y sus ligandos, grandes anillos de porfirina.

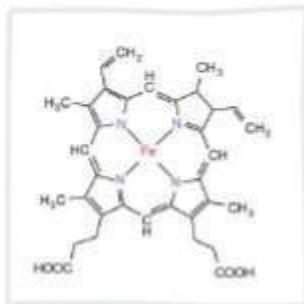


Figura 1. Estructura química de la hemoglobina.

Otro ejemplo, es el complejo de la clorofila presente en las plantas verdes, la cual es responsable de captar la luz solar para que se lleve a cabo la fotosíntesis. Su complejo está integrado por magnesio (Mg^{2+}) como ion central, unido a cuatro anillos pirrólicos.

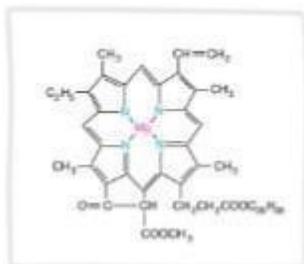


Figura 2. Estructura química de la clorofila.

De igual manera, muchos de los iones que se encuentran en disolución acuosa están presentes en forma de complejos, debido a la presencia de los pares de electrones en la molécula de agua.

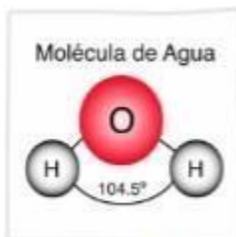


Figura 3. Estructura de la molécula de agua.

La mayoría de los cationes metálicos actúan como el átomo central en los compuestos de coordinación o complejos. Sin embargo, los mejores aceptores de electrones serán aquellos de tamaño pequeño y de carga catiónica elevada, lo cual favorece la atracción electrónica. También es importante la presencia de orbitales externos vacíos o vacantes que provean espacio para alojar a los electrones, motivo por el que los elementos con mayor facilidad para formar complejos son los **metales de transición**.

Por otra parte, los ligandos son especies químicas en cuya estructura se localizan, al menos, un par de electrones sin compartir. Algunas de ellas son: agua (H_2O), amoníaco (NH_3), dióxido de carbono (CO_2), dióxido de nitrógeno (NO_2), cianuro (CN^{1-}), hidróxido (OH^{1-}) y cloro (Cl^{1-}), entre otros.

El número de enlaces que forma un ion metálico con los ligandos se conoce como **número de coordinación** (Skoog, 2005). Los números de coordinación típicos son 2, 4 o 6.

De igual manera, los ligandos pueden donar uno o varios pares de electrones por lo que, de acuerdo con el número de ellos, se clasifican en monodentados y polidentados: bidentados, tridentados o tetradentados. En general, los ligandos polidentados se conocen como quelatos (del griego *quelos*: pinza). Por ejemplo, el amoníaco es un ligando monodentado, pues dona solo un par de electrones como se muestra en la figura de estructura del amoníaco, mientras que el etilendiamino es bidentado, por contener dos pares de electrones, uno en cada nitrógeno como se indica en la figura, estructura del etilendiamino.

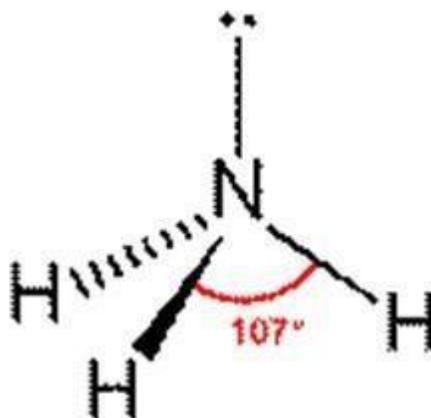


Figura 4. Estructura del amoníaco, ligando monodentado.

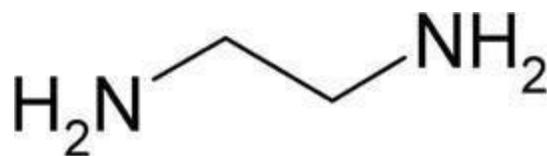


Figura 5. Estructura del etilendiamino, ligando bidentado.

Los ligandos de mayor frecuencia encontrados en la formación de complejos son (junto con sus términos para nomenclatura):

- Ligandos aniónicos: F^{1-} , fluoro; Cl^{1-} , cloro; Br^{1-} , bromo; I^{1-} , yodo; CN^{1-} , ciano; SCN^{1-} , tiociano; OH^{1-} , hidroxido.
- Ligandos neutros: H_2O , aquo; NH_3 , amino; NO , nitrosilo; NS , tionitrosilo; CO , carbonilo; CS , tiocarbonilo.
- Bidentado: $NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$, etilendiamino

La formación de complejos o compuestos de coordinación dará como resultado compuestos aniónicos, catiónicos o neutros, dependiendo de la naturaleza eléctrica de los ligandos.

Para nombrar a los complejos, se mencionan los ligandos involucrados iniciando por los iónicos (aniónicos) y luego los neutros. Dentro de cada grupo, se hace en orden alfabético. Se indica el número de ligandos iguales, utilizando los numerales griegos di, tri, tetra, penta, hexa, etc.

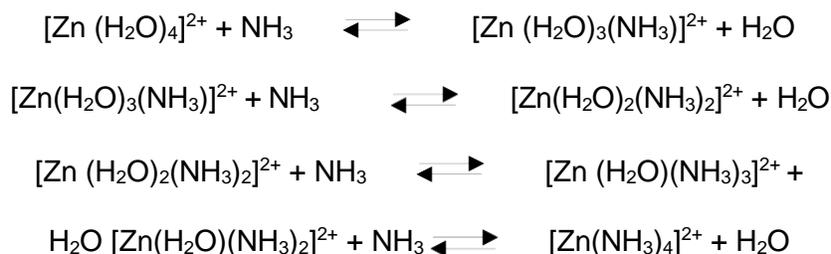
Por ejemplo:

Tetraaminocobre (II):	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$
Hexacloroplatinato (IV) de potasio	$K_2[PtCl_6]$
Cloruro de acuopentaminocobalto (III)	$[Cr(H_2O)(NH_3)_5]Cl_3$
Cloruro de cloropentaminocromo (III)	$[CrCl(NH_3)_5]Cl_2$

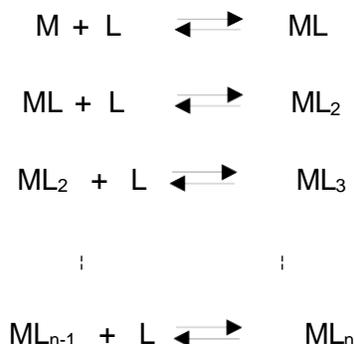
Las reacciones de formación de complejos son procesos reversibles, es decir, equilibrios dinámicos que se rigen por la ley de acción de masas. Veamos a continuación como se establecen estos equilibrios y qué información nos proporcionan.

2.3.1. Reacciones de formación de complejos

Como mencionamos al inicio, la mayor parte de los cationes metálicos presentes en disoluciones acuosas, se encuentran formando complejos con el agua, tales como: ion hexaacu de níquel II $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, ion tetraacu de cobre II $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, ion tetraacu de cinc II $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, etc. Por esta razón, las reacciones por formación de complejos en medio acuoso se pueden interpretar como simples desplazamientos de los ligandos “acu” por otros ligandos de mayor afinidad hacia el átomo central (Harris, 2001). La sustitución del agua se realiza por etapas. Por ejemplo, el zinc (II) con el agua forma el complejo denominado tetraacuazinc (II) $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$. Al momento de añadir amoníaco a la disolución, se llevan a cabo las siguientes reacciones:



De manera general, así ocurren las reacciones por formación de complejos; de tal forma que, para generalizar, podemos simplificarlas como sigue:



A cada proceso le corresponde una constante de equilibrio de formación de complejo (K):

$$K_1 = \frac{[\text{ML}]}{[\text{M}][\text{L}]}$$

$$K_2 = \frac{[ML_2]}{[ML][L]}$$

$$K_3 = \frac{[ML_3]}{[ML]_2[L]}$$

$$K_n = \frac{[ML_n]}{[ML]_{n-1}[L]}$$

Si consideramos que el proceso global de la formación del complejo es:



La expresión de la constante de equilibrio sería:

$$K_f = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n}$$

A la constante de equilibrio correspondiente a la reacción que conduce a la formación del complejo, se le llama constante de estabilidad o constante de formación del complejo (K_f). Mientras que a la constante de equilibrio de la reacción inversa recibe el nombre de constante de inestabilidad (K_i) o constante de disociación del complejo. Obviamente, estas dos constantes son recíprocas.

$$K_i = \frac{1}{K_f} = \frac{[M][L]^n}{[ML_n]}$$

Por lo tanto, cuanto mayor sea el valor de K_f , mayor será la estabilidad del complejo en agua. Sin embargo, la estabilidad de un complejo se verá afectada por los siguientes factores:

- Efecto quelato:** al sustituir los ligandos monodentados por otros polidentados en un complejo, aumenta la estabilidad de este.
- Acidez:** muchos de los ligandos son bases de Brönsted-Lowry, es decir, son aceptores de electrones, por lo que, al incrementar la acidez de la disolución, la estabilidad del complejo disminuirá.

- c) **Exceso de ligando:** la estabilidad del complejo se verá favorecida al aumentar la cantidad del ligando.

Las reacciones de formación de complejos han sido utilizadas a lo largo de la historia de la química, y en actualidad tienen gran relevancia en la identificación, cuantificación y separación de iones metálicos. Tal es así, que de manera rutinaria se realizan análisis por formación de complejos en muchos campos de la ciencia y la industria, siendo la de mayor aplicación las valoraciones complejométricas; las cuales a continuación analizaremos a detalle.

2.3.2. Valoraciones complejométricas

En una valoración complejo métrica, un ion metálico reacciona con un ligando para formar un complejo. La cantidad de ligando añadido nos permitirá conocer la concentración del analito en estudio. Esto se visualiza mejor en una curva de valoración, la cual es una gráfica de $pM = -\log[M^{n+}]$ en función del volumen del ligando añadido.

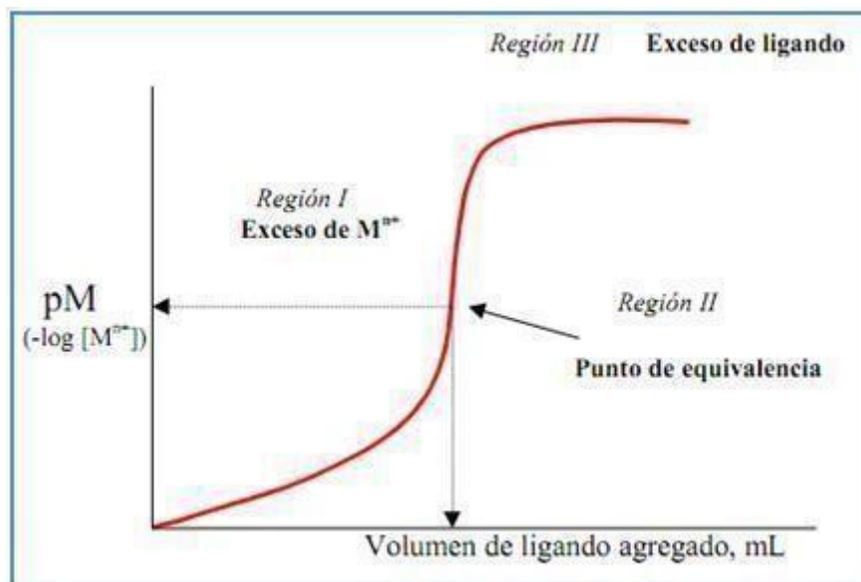


Figura 6. Curva de valoración complejométrica.

En la curva de valoración se muestran tres zonas (Harris, 2001), las cuales nos indican lo siguiente:

Región 1. Antes del punto de equivalencia.

En esta región existe un exceso del metal M^{n+} presente en la disolución, por lo que la concentración del ión metálico libre será igual a la concentración de M^{n+} en exceso o que no ha reaccionado.

Región 2. En el punto de equivalencia.

Esta zona nos indica que la cantidad de valorante es la misma que la del ión metálico, esto es: $[M^{n+}] = [L]$

Región 3. Después del punto de equivalencia

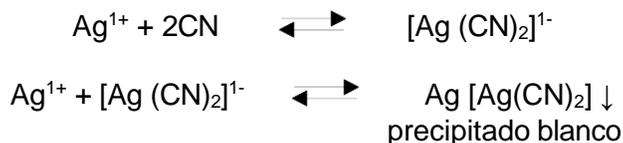
En esta región ya existe un exceso del valorante, y prácticamente todo el ión metálico ha reaccionado.

Por lo general, el ligando es el agente valorante o titulante y el ión metálico el analito. Los ligandos multidentados tienen ventajas sobre los monodentados. En primer lugar, la reacción es más completa, por lo que ofrece puntos finales con mayor nitidez; y en segundo lugar, la reacción se realiza en una sola etapa, evitando de esta manera especies intermedias (Skoog, 2005).

Al igual que en las reacciones ácido-base, la detección del punto de equivalencia es importante en el análisis cuantitativo por formación de complejos. Existen diferentes métodos de detección del punto final (Skoog, 2005), entre los que tenemos:

1. Formación o desaparición de una fase sólida.

Un ejemplo práctico de este procedimiento lo constituye el Método de Liebig, utilizado en la determinación de cianuros. Se utiliza una disolución de nitrato de plata, la cual forma un complejo soluble con los cianuros $[Ag(CN)_2]^{1-}$ durante la reacción de titulación. Sin embargo, en el punto de equivalencia, un exceso de ión plata da lugar a la formación de un precipitado de cianuro de plata $AgCN$ (o $Ag[Ag(CN)_2]$), por lo que el punto de equivalencia será detectado mediante la aparición de una débil turbidez en la disolución.

**2. Indicaciones de neutralización.**

Gran parte de los ligandos no sólo se combinan con los iones metálicos, sino también con iones hidrógeno, por lo que el punto de equivalencia va acompañado en muchas ocasiones por una variación en los valores de pH. En este caso, se pueden utilizar indicadores ácido-base.

3. Formación o desaparición de un complejo soluble.

En estos procedimientos se usan indicadores metalocrómicos, los cuales forman complejos coloridos con los iones metálicos. Al llevar a cabo la valoración, se produce un complejo colorido, cuya coloración desaparece en el punto final de la reacción.

4. Reactivos orgánicos formadores de quelatos.

Varios compuestos orgánicos forman complejos estables con los iones metálicos.

Uno de los reactivos más utilizados en las valoraciones por formación de complejos, es el EDTA (ácido etilendiamino tetraacético) el cual es un ácido débil, que presenta cuatro valores de pK: 2.00, 2.67, 6.16 y 10.26; estos valores nos indican que los dos primeros protones se disocian más fácilmente que los dos restantes.

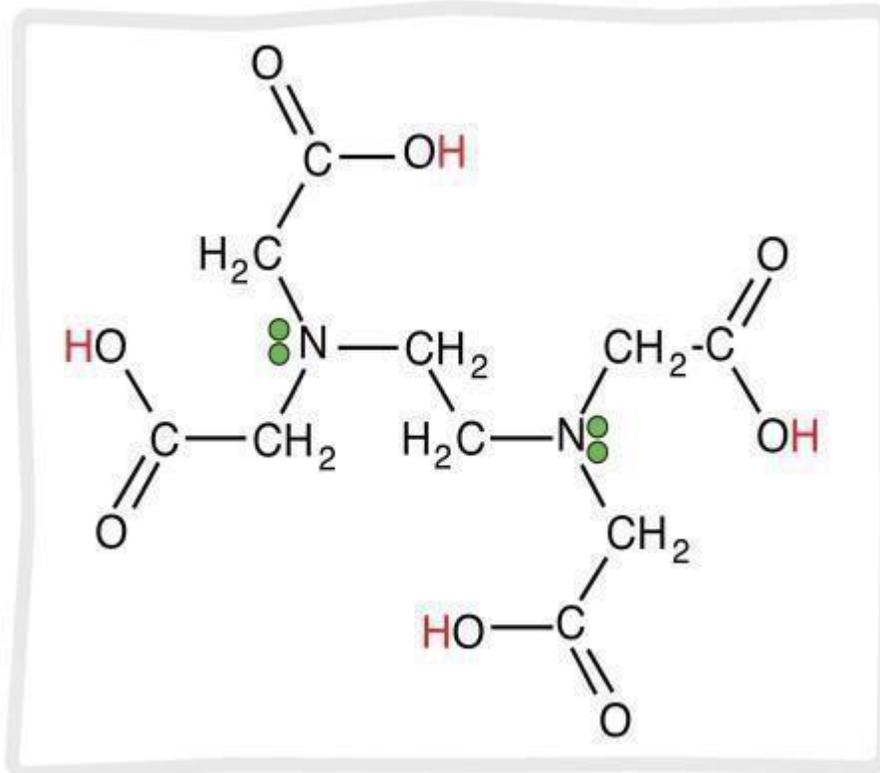


Figura 7. Estructura química del EDTA. (Recordando la estructura de Lewis los puntos verdes representan electrones libres).

Además de los hidrógenos, los nitrógenos de la molécula poseen un par de electrones sin compartir, por lo que en total posee seis puntos de unión con los iones metálicos. Sin embargo, la forma ácida del compuesto no es la más utilizada debido a su baja solubilidad en el agua, por lo que se prefiere la sal disódica.

Para fines prácticos, el EDTA es representado de la siguiente forma: H_4Y , H_3Y^{1-} , H_2Y^{2-} , etc. En general, el EDTA reacciona 1:1 con los iones metálicos, por lo que sus reacciones se pueden escribir de la siguiente manera:



Obviamente, la reacción se verá afectada por el pH debido a la presencia de protones H^+ , por lo que la mayoría de las valoraciones se realizan en presencia de sustancias amortiguadoras de pH.

El EDTA es un reactivo de gran utilidad en las valoraciones complejométricas, ya que reacciona con casi todos los cationes (excepto los metales alcalinos) y los complejos formados son muy estables (Skoog, 2005).

Los procedimientos más utilizados para detectar el punto de equivalencia en titulaciones, en las que se utiliza el EDTA, es mediante indicadores de iones metálicos. Estos indicadores son compuestos químicos que cambian de color al unirse a un ión metálico. Un indicador será útil si su fuerza de unión con el metal es menor a la del agente valorante.

En la tabla, se encuentran algunas sustancias que son utilizadas como indicadores de iones metálicos.

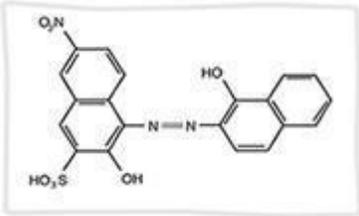
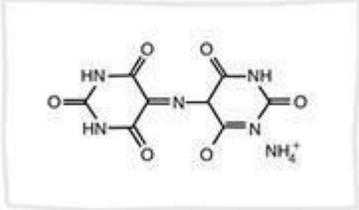
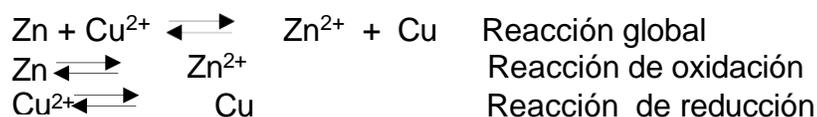
Nombre	Estructura	pKa	Color del indicador libre	Color del complejo con el ión metálico
Negro de eriocromo T		$pK_2 = 6.3$ $pK_3 = 11.6$	H_2In^{1-} rojo HIn^{2-} azul In^{3-} naranja	rojo vino
Murexida		$pK_2 = 9.2$ $pK_3 = 10.9$	H_2In^{1-} rojo-violeta HIn^{2-} violeta In^{3-} azul	Amarillo (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) y rojo con Ca^{2+}

Tabla 1. Sustancias utilizadas como indicadores en reacciones por formación de complejos (Skoog, 2005).

2.4. Equilibrio de óxido-reducción

En la naturaleza, ocurren una gran cantidad de reacciones en las que existe transferencia de electrones, este tipo de procesos son denominados **reacciones de oxidación-reducción (redox)**. Se dice que en la **oxidación** una sustancia pierde, mientras que en la reducción la sustancia **gana** electrones. En todo proceso redox, el número de electrones perdidos por una especie serán igual al número de los ganados por la otra.

Una reacción redox puede separarse en dos semirreacciones: la de **oxidación** y la de **reducción**. Por ejemplo, veamos la reacción entre el cobre y el zinc:



En una reacción redox, la sustancia que se **oxida** causa que la otra se **reduzca**, por ello se denomina **agente reductor**, y por el contrario, la sustancia que se **reduce** hace que la otra se **oxide**, denominándose **agente oxidante**. En nuestro ejemplo anterior, el zinc se oxida y por lo tanto es el agente reductor; y el cobre se reduce, siendo el agente oxidante. Este tipo de reacciones son de importancia en el análisis químico por su amplia aplicación en diversas áreas del conocimiento. Por ello, a continuación, analizaremos como se establece su constante de equilibrio.

2.4.1. Reacciones de óxido-reducción

Las reacciones redox son reacciones reversibles, es decir, equilibrios dinámicos que se rigen por la ley de acción de masas. El valor de la constante de equilibrio va a estar determinado por la tendencia de las sustancias a ceder o ganar electrones.

Existen reacciones redox no espontáneas, las cuales pueden ser forzadas a realizarse mediante la aplicación de electricidad. A este tipo de proceso se le denomina **electrólisis**, y al recipiente en el que se realiza, **célula o celda electrolítica**. La celda consiste en dos electrodos, generalmente un metal o grafito, de los cuales uno es denominado cátodo y el otro ánodo. En el primero se realiza la reducción y en el segundo la oxidación. Los electrodos son conectados a una fuente de poder; el cátodo al polo negativo y el ánodo al polo positivo.

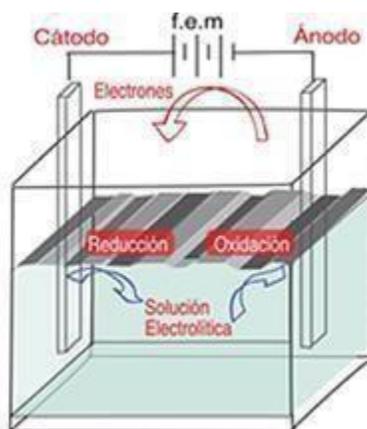


Figura 8. Celda electrolítica.

Los procesos de electrólisis están regidos por las leyes de Faraday, las cuales establecen:

1. La masa de un elemento que se libera o deposita en un electrodo, va a ser proporcional a la cantidad de corriente que pase por él.
2. Para depositar o liberar un mol de sustancia se requieren 96485 culombios.

Existe una relación directa entre la cantidad de corriente y el número de mol de electrones, esto es:

$$Q = n(e^-)F$$

Donde $n(e^-)$ es el número de mol de electrones, y F la constante de Faraday (96485 $Cmol^{-1}$).

Sin embargo, también existen procesos espontáneos en los que se genera electricidad. El recipiente en el que se realiza este tipo de reacciones se denomina celda galvánica o pila. La diferencia con una celda electrolítica radica en que los procesos de oxidación y reducción deben ser separados para evitar que la reacción sea directa. El circuito se cierra, uniendo las disoluciones mediante un puente salino, el cual contiene una disolución conductora de KNO_3 o Na_2SO_4 . Al igual que en las células electrolíticas, la oxidación se realiza en el ánodo y la reducción en el cátodo como en la figura.

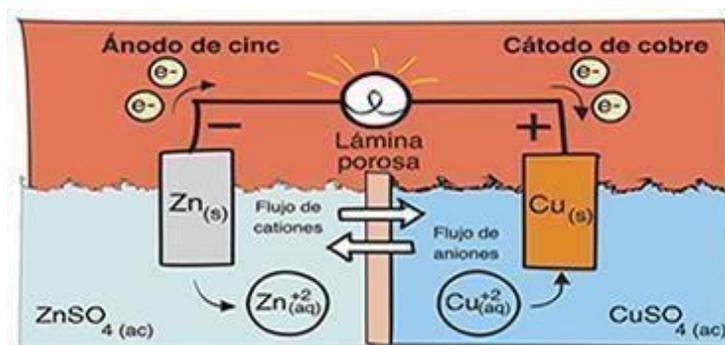
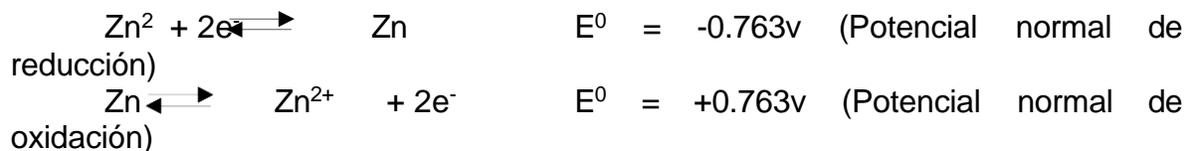


Figura 9. Celda galvánica o Pila de Daniell.

La celda genera un potencial o fuerza electromotriz (E) entre sus polos, de tal manera que su signo será positivo. Para determinar el potencial de una celda, se deben sumar los potenciales de cada electrodo:

$$E^0 = E^0(\text{ánodo}) + E^0(\text{cátodo})$$

Sin embargo, como resulta difícil medir los valores absolutos de los potenciales, se utiliza como estándar de referencia el potencial de reducción del hidrógeno. Los valores de los potenciales de oxidación y reducción son idénticos, pero de signo contrario.

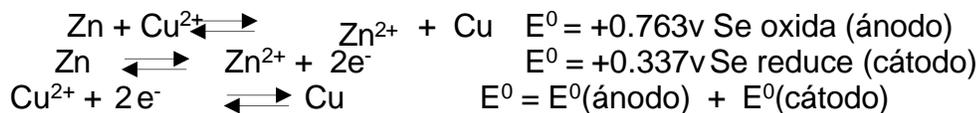


Los potenciales se listan como potenciales de reducción, por convención internacional.

Elemento	Reacción de electrodos	Potencial de reducción E ⁰ , en volts
Li	$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$	- 3,045
K	$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}$	- 2,925
Ca	$\text{Ca}^{+2} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	- 2,870
Na	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$	- 2,714
Mg	$\text{Mg}^{+2} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	- 2,370
Al	$\text{Al}^{+3} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$	- 1,660
Zn	$\text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	- 0,763
Cr	$\text{Cr}^{+3} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	- 0,740
Fe	$\text{Fe}^{+2} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	- 0,440
Cd	$\text{Cd}^{+2} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	- 0,403
Ni	$\text{Ni}^{+2} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	- 0,250
Sn	$\text{Sn}^{+2} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	- 0,140
Pb	$\text{Pb}^{+2} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	- 0,126
H ₂	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,000
Cu	$\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+ 0,337
I ₂	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+ 0,535
Hg	$\text{Hg}^{+2} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}$	+ 0,789
Ag	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	+ 0,799
Br ₂	$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+ 1,080
Cl ₂	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+ 1,360
Au	$\text{Au}^{+3} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$	+ 1,500
F ₂	$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+ 2,870

Figura 10. Potenciales estándar de reducción de algunos elementos.

De esta manera, podemos determinar el potencial de una reacción de óxido-reducción. Por ejemplo, retomando la reacción entre el cobre y el zinc, tendremos:



Sustituyendo tendremos:

$$\begin{aligned}
 E^0 &= 0.763\text{v} + 0.337\text{v} \\
 E^0 &= 1.100\text{v}
 \end{aligned}$$

Al analizar el procedimiento, podemos observar que mientras transcurre la reacción existe un aumento en la concentración de los iones zinc, y por tanto una disminución de los iones cobre. Como resultado de esto, habrá una disminución de los potenciales de

ambas semirreacciones. De esta manera, el potencial de la pila irá disminuyendo, hasta ser igual a cero. En este momento se dice que la pila se ha descargado y que la reacción está en equilibrio.

$$E^0 = 0 = E^0(\text{ánodo}) + E^0(\text{cátodo})$$

Por lo que podemos establecer que:

Para todo sistema de oxidación-reducción en equilibrio químico, los potenciales de reducción de las dos semirreacciones del sistema son iguales (Skoog, 2005).

Los valores de E^0 siempre están referidos a condiciones estándar, lo que presupone que la concentración de las especies activas en la reacción es 1.0 M. Pero como mencionamos anteriormente, al variar la concentración de las sustancias, el potencial de la celda cambia. Estos cambios en el potencial, debidos a la concentración, se pueden determinar utilizando la ecuación de Nerst.

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{A^a}{B^b}$$

Donde:

E^0 = potencial estándar

R = constante de los gases (8.314 J/K mol)

T = temperatura absoluta

F = constante de Faraday (96500 C)

n = número de electrones involucrados

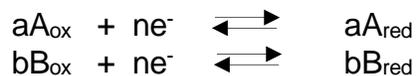
Por lo que sustituyendo los valores de las constantes y realizando las operaciones queda:

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[B]^b}{[A]^a}$$

Ahora, supongamos que se realiza la siguiente reacción:



Cuyas semirreacciones serían:



Como sabemos en el equilibrio:

$$E_A = E_B$$

Aplicando la ecuación de Nerst, tenemos:

$$E_A^0 - \frac{0.0592}{n} \log \left(\frac{(A_{red})^a}{(A_{ox})^a} \right) = E_B^0 - \frac{0.0592}{n} \log \left(\frac{(B_{red})^b}{(B_{ox})^b} \right)$$

Reordenando nos queda:

$$E_A^0 - E_B^0 = \frac{0.0592}{n} \log \left(\frac{(A_{red})^a (B_{ox})^b}{(A_{ox})^a (B_{red})^b} \right)$$

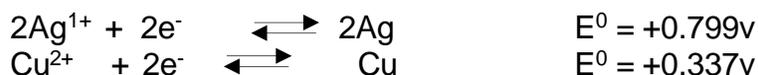
Como las concentraciones de las sustancias son las presentes en el equilibrio, la ecuación se escribiría así:

$$\log K_{eq} = \frac{n(E_B^0 - E_A^0)}{0.0592}$$

Por ejemplo, para determinar la constante de equilibrio de la reacción:



Las semirreacciones y sus respectivos potenciales de reducción serían:



Y como en el equilibrio los valores de los potenciales son iguales, sustituimos en la ecuación para determinar el valor de la constante de equilibrio:

$$\log K_{eq} = \frac{2(E_{Ag^{1+}}^0 - E_{Cu^{2+}}^0)}{0.0592}$$

$$\log K_{eq} = \frac{2(0.799 - 0.337)}{0.0592}$$

$$\log K_{eq} = 1.560$$

$$K_{eq} = 10^{15.60} = 4.056 \times 10^{15}$$

La utilidad principal del equilibrio de oxidación-reducción son las valoraciones, por lo que a continuación revisaremos como es que se realizan, así como sus principales aplicaciones en el análisis químico.

2.4.2. Valoraciones de óxido-reducción

En las curvas de valoración de óxido-reducción, se grafica en la línea de las ordenadas el potencial de una semipila con respecto al volumen del agente valorante en cuestión (figura). Como las semirreacciones del sistema están en equilibrio, los potenciales de reducción de ambas serán numéricamente idénticos en cada punto de la curva (Skoog, 2005).



Figura 11. Curva de valoración óxido-reducción.

Debido a que el punto de equivalencia de una reacción de óxido-reducción se caracteriza por una variación del potencial, se pueden utilizar algunas sustancias químicas como indicadores de este punto.

Un indicador redox es una sustancia que cambia de color al pasar del estado reducido al oxidado o viceversa. Algunos agentes valorantes pueden servir como indicadores, tal es el caso del permanganato de potasio (KMnO_4), que presenta una coloración rosa-violeta y cambia a un tono incoloro al reducirse de Mn^{7+} a Mn^{4+} .

En la siguiente figura se muestran algunas sustancias utilizadas como indicadores del punto de equivalencia en reacciones de óxido-reducción.

Indicador	Color		E°
	Oxidado	Reducido	
Fenosafranina	Rojo	Incoloro	0,28
Tetrasulfonato de índigo	Azul	Incoloro	0,36
Azul de metileno	Azul	Incoloro	0,53
Difenilamina	Violeta	Incoloro	0,75
4'Ettox: 2,4-diaminoazobenceno	Amarillo	Rojo	0.76
Ácido difenilaminosulfónico	Rojo-violeta	Incoloro	0.85
Ácido difenilbencidinsulfónico	Violeta	Incoloro	0.87
Hierro tris(2,2'-bipiridina)	Azul claro	Rojo	1,120
Hierro tris(1.10-fenantrolina) (ferroína)	Azul claro	Rojo	1,147
Hierro tris (5-nitro-1,10-fenantrolina)	Azul claro	Rojo-Violeta	1,25
Rutenio tris (2,2'-bipiridina)	Azul claro	Amarillo	1,29

Tabla 2. Sustancias utilizadas como indicadores óxido-reducción.

Existen otras reacciones también de interés en el análisis químico, las cuales consisten en la formación de precipitados y cuyo estudio no debe pasar inadvertido en ningún curso de química analítica. En seguida analizaremos como se llevan a cabo, su constante de equilibrio y su aplicación en el análisis.

2.5. Equilibrio de precipitados

Otro tipo de reacciones de gran utilidad en el análisis químico, son las de precipitación, las cuales presentan sistemas dinámicos en las que se establecen equilibrios químicos regidos por la ley de acción de masas.

Recordemos que la solubilidad de una sustancia se refiere a las condiciones de equilibrio que se establecen entre el soluto disuelto y el que está sin disolverse en un sistema. Recibe el nombre de solubilidad, a la cantidad máxima de sustancia que de ella pueda admitir el solvente en condiciones definidas de temperatura. A este sistema se le denomina solución saturada.

Si la sustancia disuelta se encuentra por debajo de este punto, se dice que es una disolución no saturada y si está sobre el punto de saturación, pero con soluto disuelto, se le llama disolución sobresaturada. Las disoluciones sobresaturadas son sistemas inestables, los cuales, por factores como el reposo, pueden precipitar la parte del soluto que se encuentra en exceso.

Cuando se precipita una sustancia, se establece un equilibrio entre dos fases: la de la disolución y la del soluto sin disolver. Este equilibrio es dinámico y puede desplazarse de reactivos a productos y viceversa. Entre los factores que pueden afectar este equilibrio, se encuentra principalmente la temperatura, la cual generalmente al aumentar, incrementa la solubilidad del soluto.

Una de las razones para que estudies reacciones por precipitación es para que desarrolles habilidades para realizar el análisis de sustancias que se determinan mediante este tipo de reacciones. Pero veamos cómo se realizan las reacciones por formación de precipitados.

2.5.1. Formación de precipitados

Tomando como base el principio de Le Chatelier, recibe el nombre de producto de solubilidad a la constante de equilibrio K_{ps} que se establece en una solución saturada, entre el soluto no disuelto y sus iones presentes en la disolución.

Por ejemplo, consideremos el equilibrio de la reacción de disolución del cloruro de plata:



Como el sólido es ligeramente soluble, las concentraciones de los iones Ag^+ y Cl^- son pequeñas además de ser las responsables del equilibrio, por lo que:

$$K_{eq} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}_{\text{sólido}}]}$$

$$K_{ps} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$$K_{ps} = 1.76 \times 10^{-10}$$

2.5.2. Valoraciones por precipitación

En las valoraciones por formación de precipitados, se forma un compuesto poco soluble entre el titulante y el analito.

En las reacciones más importantes de la volumetría por precipitación interviene la plata, por lo que se le denomina volumetría por Argentometría.

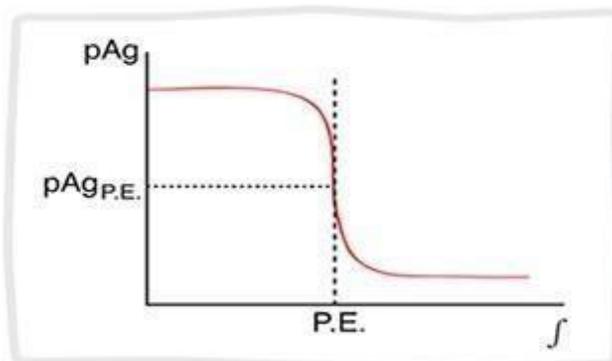


Figura 12.

El ejemplo más sencillo de los métodos argentométricos, es la determinación de cloruros presentes en una muestra de agua, utilizando como agente titulante al nitrato de plata (AgNO_3).

Existen algunos métodos volumétricos por precipitación, que son ampliamente utilizados en los análisis químicos:

- a) **Método de Gay Lussac (1832):** este método fue establecido para la dosificación rápida y exacta de la plata en los laboratorios de la casa de moneda de Francia.

El procedimiento se realiza sin la presencia de un indicador. El punto final de la valoración se detecta por la desaparición del enturbiamiento. Esto requiere de experiencia, ya que la valoración es compleja.

- b) **Método de Mohr (1856):** en este método, se utiliza el cromato de potasio como indicador del punto final de la reacción entre los iones cloro (o bromo) y los iones plata.

El procedimiento se basa en las diferentes solubilidades de los precipitados de cloruro de plata y de cromato de plata.

- a) Cloruro de plata (precipitado blanco).
b) Cromato de plata (precipitado rojo).

Mientras exista la presencia de iones cloruro (Cl^-) en la disolución, tendrá lugar la formación del cloruro de plata. Sin embargo, cuando todo el cloro se ha precipitado, un ligero exceso de iones plata producirá cromato de plata, el cual es detectado por la formación de un tinte rojizo, que indica el final de la titulación.

- c) **Método de Volhard (1878):** en este método se utiliza el alumbre férrico como indicador para la titulación de la plata con tiocianato de potasio. Durante la reacción se forma un precipitado blanco en el momento en que la plata ha reaccionado por completo, comienza a formarse el compuesto insoluble de sulfocianuro de plata, de color blanco. Un ligero exceso de sulfocianuro reaccionará con los iones férricos del alumbre presente para dar complejos del tipo del sulfocianato férrico, de color rojo. Cuando la solución adquiere un tinte rojizo permanente, se habrá llegado al final de la reacción (Skoog, 2005).

2.5.3. Gravimetría por precipitación

Una de las principales divisiones de la química analítica, es el análisis gravimétrico, en el que se determina la masa del analito. Este se aísla de otros componentes y de su disolvente.

Los análisis gravimétricos pueden ser:

1. **Por precipitación:** cuando el analito es separado en forma de precipitado y posteriormente se determina su masa.
2. **Por volatilización:** por medio de este procedimiento se analizan los componentes de una muestra al modificar la temperatura. La masa se determina hasta que no haya variación de esta.

La formación de precipitados se puede explicar por medio de dos procesos: por nucleación o por crecimiento de partícula. La nucleación consiste en la acumulación de cantidades pequeñas de iones, átomos o moléculas, formando de esta manera un sólido estable. Por otra parte, el crecimiento de partícula, como su nombre lo indica, algunas partículas incrementan su tamaño.

Como mencionamos anteriormente, los precipitados formados deben ser poco solubles. De manera normal, se determina la masa del precipitado y a partir de ella se indica el porcentaje o cantidad de analito presente en la muestra.

$$\%A = \left(\frac{\text{Peso de } A}{\text{Peso de muestra}} \right) * 100$$

Sin embargo, los pesos obtenidos en forma experimental no corresponden directamente al analito, sino a algún compuesto. Por este motivo, debe multiplicarse el dato experimental por una constante llamada factor químico o gravimétrico (Harris, 2001).

Por ejemplo, el fósforo contenido en una muestra de peso igual a 0.5428g, se precipita en forma de $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Si el precipitado después de calcinado tuvo una masa de 0.2234g, ¿cuál será el porcentaje de P_2O_5 en la muestra?



Recordemos que el punto de la fórmula significa unión con agua o hidratado

$$\%P_2O_5 = \frac{\text{peso del precipitado} \times (P_2O_5 / Mg_2P_2O_7)}{\text{peso de la muestra}} \times 100$$

$$\%P_2O_5 = \frac{0.2234 \times (141.95 / 222.55)}{0.5428} \times 100$$

$$= 26.25\%$$

$$\%P_2O_5 = 26.25\%$$

Cierre de la unidad

A lo largo de la unidad, hemos visto la aplicación del equilibrio químico a las reacciones ácido-base, inicialmente para definir qué es un ácido y una base de acuerdo con los conceptos de Arrhenius y de Brösted-Lowry, fundamentándose en el equilibrio de autoionización del agua. Pudimos clasificar a las sustancias en ácidos y bases de acuerdo con su valor de pH.

De igual manera, analizamos la forma en la que se realizan las reacciones ácido-base y cómo basándonos en su curva de neutralización podemos conocer el pH en el que se ha concluido la reacción. También pudimos percatarnos de la forma en la que se puede agilizar la titulación mediante el uso de indicadores ácido-base para finalmente, estudiar la forma en la que las valoraciones nos ayudan a descubrir la concentración de un analito presente en una muestra problema.

Sin embargo, no sólo el equilibrio ácido-base es importante para la química analítica, sino que existen otros sistemas como el de formación de complejos, precipitados y de óxido-reducción, los cuales son importantes para el análisis cuantitativo y los analizaremos en la próxima unidad.

Fuentes de consulta



1. Harris D. C. (2001). *Análisis Químico Cuantitativo*. España: Reverté S.A.
2. Skoog D. A., West D. M., Holler F. J. & Crouch S. R. (2005). *Fundamentos de Química Analítica*. México: Thomson.
3. Ayres G. H. (2003). *Análisis Químico Cuantitativo*. Segunda edición. México: Edit.Oxford University Press.
4. Rubinson J. F., Rubinson K. A. (2000). *Química Analítica Contemporánea*. Primera edición. México: Edit. Pearson Educación.