

INTRODUCCION Y CONCEPTOS GENERALES

La Química Analítica es una rama de la Ciencia que trata acerca de la caracterización de las sustancias químicas. Por ello, su objeto lo constituye la materia en todas sus formas, ya sea inanimada o viviente, existente o posible. Su amplitud es enorme, pues abarca desde los átomos más sencillos hasta los productos naturales o sintéticos más complejos. Según la naturaleza de los objetos analizados, puede tomar distintas acepciones, como "Análisis Clínico", "Análisis de Alimentos", "Análisis Medioambiental", "Análisis Farmacéutico", etc. Este amplio campo hace imprescindible una relación con la práctica totalidad de las ciencias experimentales y con la tecnología industrial, colaborando a la resolución de sus problemas y convirtiéndose en un poderoso auxiliar para su desarrollo e investigación*.

El conocimiento de la composición de la materia presenta los aspectos de:

Identificación de los grupos químicos presentes en ella (moléculas, átomos, iones)

Determinación de la proporción en la que dichos grupos constituyen la muestra.

Estos campos de acción dan lugar a la clásica división de la Química Analítica en **Cualitativa y Cuantitativa**.

El conocimiento de la composición de la materia en las dos facetas mencionadas se ha considerado durante mucho tiempo como finalidad tradicional de la Química Analítica, juntamente con el desarrollo racional de nuevos métodos químicos, químico-físicos o físicos que colaboren al esclarecimiento de la composición de los materiales.

Actualmente el campo de acción es muchísimo más extenso, tal como señala Elving en su definición:

"La Química Analítica es la Ciencia que estudia todas las técnicas y métodos necesarios para obtener conocimientos de

* El análisis de objetos implica siempre una medida de distintos parámetros, y la ciencia que tiene las mediciones como objetivo se denomina Metrología. Por ello, el Prof. Valcárcel ("Principios de Química Analítica". Springer-Verlag Ibérica. 1999) considera que *"La Química Analítica es una ciencia metrológica que desarrolla, optimiza y aplica procesos de medida, encaminados a obtener información (bio)química global o parcial de calidad de objetos o sistemas naturales o artificiales para resolver problemas analíticos"*.

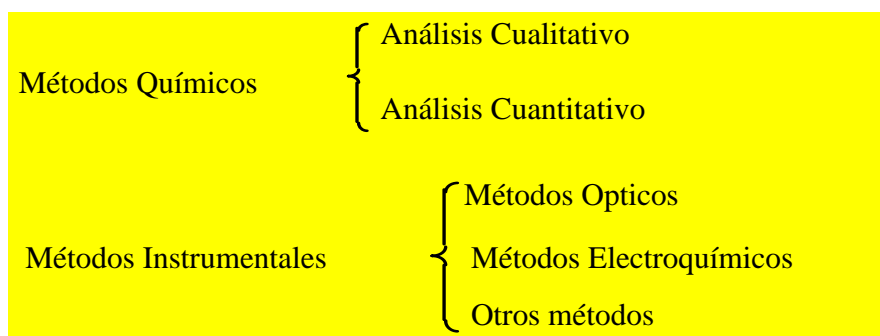
la composición, identidad, pureza y constitución de la materia en términos de la clase, cantidad y forma de agrupamiento de átomos y moléculas e, igualmente la determinación de aquellas propiedades y comportamientos físicos que pudieran estar en relación con la consecución de aquellos objetivos."

MÉTODOS ANALÍTICOS

Los métodos empleados por la Química Analítica (métodos analíticos) considerados como clásicos se emplearon durante un largo periodo de tiempo para la caracterización de la materia. Estos métodos, esencialmente empíricos, implicaban en la mayor parte de los casos una gran destreza experimental.

Actualmente se utilizan conceptos, fenómenos y propiedades desconocidos en la Química Clásica, o a los que apenas se les concedía valor. Así, el conocimiento químico-físico que actualmente se tiene del equilibrio químico, de las reacciones en disolución, así como la utilización adecuada de conceptos tales como enmascaramiento de iones, exaltación de la reactividad, estabilización o dismutación, etc. han contribuido a aumentar y consolidar la base sobre la que se asientan los antiguos métodos empíricos, así como a desarrollar otros nuevos.

Los distintos métodos analíticos pueden clasificarse en:



Esta clasificación distingue entre los métodos químicos, en los que se incluyen los clásicos de análisis cualitativo y cuantitativo, y los métodos

instrumentales, en los que se engloban aquellos que emplean algún aparato distinto de la balanza y la bureta*.

Los **métodos químicos** se caracterizan por estar basados en las *reacciones químicas* y aunque se clasifican habitualmente en cualitativos y cuantitativos, la mayoría de los métodos analíticos pueden suministrar información cualitativa y cuantitativa, según los parámetros que se utilicen.

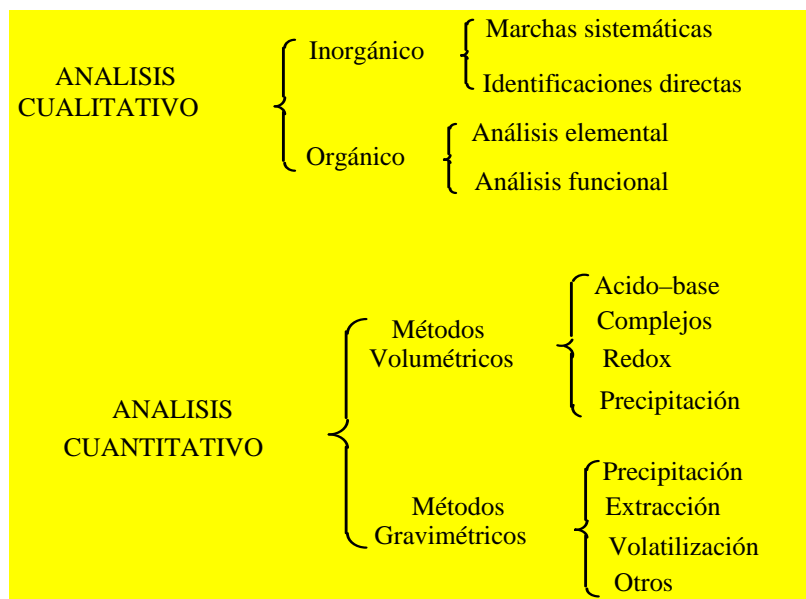
Cualquier propiedad de la materia susceptible de ser medida tiene, en principio, aplicación analítica. Surgen de este forma los **métodos instrumentales**, para los cuales no es esencial el concurso de una reacción química. Estos métodos normalmente no son absolutos, ya que la relación entre la propiedad medida y la concentración del componente de interés suele ser relativamente compleja.

El **Análisis Cualitativo** tiene por objeto el reconocimiento o identificación de los elementos o de los grupos químicos presentes en una muestra.

Actualmente, en **análisis cualitativo inorgánico** existen dos tendencias claramente definidas: la que se basa en la utilización de *marchas sistemáticas*, basadas en la separación en grupos, y la que utiliza la *identificación directa*, sin separaciones.

Mientras que en análisis inorgánico la finalidad fundamental reside en la identificación de los iones (cationes y aniones), en **análisis cualitativo orgánico** se persigue la identificación de los elementos y grupos funcionales que integran la muestra. Debido a la complejidad de muchas muestras orgánicas, la sistematización es más difícil y está menos conseguida que en análisis inorgánico. Por otra parte, el extraordinario éxito alcanzado por algunos métodos instrumentales (espectroscopia ultravioleta, visible o infrarroja, resonancia magnética nuclear, cromatografía y espectrometría de masas) en la determinación estructural de compuestos orgánicos hace que cada día se apliquen más extensamente estos métodos con fines típicamente analíticos.

* En realidad, los métodos clásicos incluyen todos aquellos métodos que se basan casi exclusivamente en reacciones químicas y en los que la instrumentación es escasa (balanzas, sistemas potenciométricos, conductimétricos o de algún otro tipo para detectar el punto final de las valoraciones, etc.). De hecho, muchos métodos analíticos instrumentales emplean reacciones químicas, y no se les considera dentro del grupo de los métodos químicos, debido a que en ellos el instrumento tiene mayor peso en el conjunto de la determinación.



El fundamento de los métodos clásicos de **Análisis Cuantitativo** es la aplicación de las leyes de la estequiometría. La forma de proceder es tomar una cantidad perfectamente determinada de muestra (en peso o en volumen) y someterla a reacciones químicas que tengan lugar de forma prácticamente completa y en las que intervenga el componente a determinar, deduciéndose la cantidad buscada del peso del producto de la reacción (**métodos gravimétricos**) o del volumen de reactivo consumido (**métodos volumétricos**).

En general, puede decirse, que la mayor parte del análisis es cuantitativo, ya que frecuentemente se conoce la composición cualitativa de la muestra por su origen. En caso contrario, la identificación cualitativa ha de preceder a la determinación cuantitativa, ya que los resultados de la primera sirven de guía para la selección del método y el procedimiento a emplear en la segunda. De todas formas, los ensayos cualitativos son cuantitativos en alguna medida y proporcionan información semi-cuantitativa, ya sea por la cantidad de precipitado, por la intensidad de un color, la densidad de ennegrecimiento de una línea espectral sobre una placa fotográfica, etc.

El desarrollo que los **métodos instrumentales** han experimentado en las últimas décadas ha constituido uno de los mayores avances del análisis químico, pues, con su colaboración se mejoran condiciones en cuanto a sensibilidad, selectividad, rapidez, automatización, etc.

Los **métodos electroquímicos** tienen su fundamento en la evolución de la intensidad, potencial, tiempo y resistencia a medida que transcurren las reacciones, representada dicha evolución por las curvas intensidad-potencial. En los distintos métodos electro-analíticos se utilizan las curvas

completas, partes de las curvas, o simplemente puntos, siendo la intensidad la variable cuantitativa y el potencial la cualitativa.

Los **métodos ópticos** de análisis cubren un amplio campo de aplicación, incluyéndose bajo este epígrafe general todos aquellos que implican una interacción entre la radiación electromagnética y la materia.

La radiación que incide sobre una muestra material puede ser absorbida por ella (generalmente de forma parcial) y transformada en energía térmica. A su vez, parte de la radiación puede ser dispersada o re-emitida, con o sin cambio en la longitud de onda, o, incluso es posible que simplemente se origine un cambio en las propiedades de la radiación al ponerla en contacto con la muestra, sin necesidad de producirse absorción o emisión (tal es el caso que se presenta en los fenómenos de polarización). Por otra parte, la muestra puede emitir radiación electromagnética si se la excita bajo determinadas condiciones.

La consideración de las diferentes posibilidades anteriormente expuestas permite concluir que el número de métodos ópticos es muy elevado, de forma que es posible, en algunos casos, la resolución global de un problema analítico sin necesidad de recurrir a otros métodos.

En cuanto a la **importancia** de la Química Analítica, cabe señalar que no reside únicamente en el campo de la Química misma, pues muchos de los progresos de otras ciencias, como Bioquímica, Medicina, Edafología, Geología, etc. han tenido lugar con la colaboración destacada del análisis químico. Muchos de los éxitos de las ciencias creativas se deben, en parte, a los conocimientos de las técnicas analíticas, que permiten, primero aislar y después determinar la composición de sustancias que luego se pueden sintetizar. Por otra parte, el control de fabricación de un producto depende directamente del análisis de las materias primas, de los productos intermedios y del producto elaborado. Finalmente, consideramos que la Química Analítica, además de proporcionar un amplio bagaje de conocimientos específicos, sirve para desarrollar en el individuo toda una serie de facultades que debe poseer en alto grado cualquiera que sea la especialidad más o menos afín a la Química a la que pretenda dedicar su vida profesional.

PROCESO ANALITICO GENERAL

A un laboratorio analítico pueden llegar muestras de la más diversa naturaleza. por ejemplo,

- aguas naturales, para estudiar su potabilidad.
- aguas residuales, para determinar su grado de contaminación.
- suelos de cultivo, para establecer la posible necesidad de fertilizantes.
- muestras procedentes de yacimientos mineros, para determinar el valor comercial de los minerales.
- materias primas y productos elaborados de un determinado proceso de fabricación.
- muestras de sangre, para determinar el contenido de colesterol.
- una pintura antigua, donde la presencia de ciertos pigmentos pueden indicar su edad y origen.

A pesar de la gran diversidad de objetos susceptibles de análisis, se utiliza una terminología común. Así, la parte del *objeto* empleada para llevar a cabo el análisis se denomina *muestra*^{*}, y los compuestos o elementos de interés son los *analitos*. Éstos, suelen estar en presencia de una *matriz*, la cual no es directamente objeto de estudio, pero puede influir sobre las propiedades analíticas de los analitos. Esta influencia se designa como *efecto matriz*, y para obtener resultados fiables, deben compararse los obtenidos con los de una *muestra en blanco*.

Desde el momento en que se plantea el problema de caracterizar una muestra (cualitativa o cuantitativamente) hasta que se consigue resolverlo es necesario llevar a cabo un proceso que, mediante el concurso de distintas técnicas operativas, permita poner de manifiesto las propiedades observables, medirlas e interpretarlas. El proceso que es necesario seguir consta de una serie de etapas que pueden resumirse en:

- **Toma de muestra** para el análisis.

* El tamaño de muestra inicial que se somete al proceso analítico permite distinguir entre los cuatro tipos de análisis siguientes: **macroanálisis** (cantidad de muestra superior a 0.1 g), **semimicroanálisis** (0.1-0.01 g), **microanálisis** (0.01-0.001g) y **ultramicroanálisis** (<0.001 g). Por otra parte, según la proporción relativa de los analitos en la muestra pueden distinguirse tres tipos de determinaciones: **macrocomponentes** (proporción superior al 1%), **microcomponentes** (1-0.01%) y **trazas** (<0.01 %).

- **Transformación del componente o especie química** a analizar, hasta conseguir que alguna de sus propiedades tenga la categoría de analítica, esto es, pueda ser observada.
- Efectuar la **medida** de la propiedad escogida.
- **Interpretación y cálculo** de los resultados obtenidos.

El proceso se esquematiza en la Figura 1.1., si bien es necesario indicar que en algunos casos no es necesario llevar a cabo alguna de las etapas, simplificándose, a veces sustancialmente, el problema. En cualquier caso, es fundamental **definir claramente lo que hay que analizar** y lo que puede analizarse. Para ello, es necesario plantearse algunas preguntas tales como:

- ¿necesito conocer la composición elemental de la muestra, la composición molecular, o detectar la presencia de ciertos grupos funcionales?
- ¿es necesario un análisis cualitativo o cuantitativo?
- en caso de análisis cuantitativo, ¿qué precisión se requiere?
- ¿se trata de un componente mayoritario, o a nivel de trazas?
- ¿de cuanto material dispongo para realizar el análisis?
- ¿puede utilizarse un método destructivo, o debe conservarse la muestra?
- ¿cuál es la composición de la matriz?
- el resultado del análisis, ¿debe conocerse inmediatamente, o puede retrasarse durante algún tiempo?
- ¿se trata de un análisis aislado, es necesario repetirlo al cabo de algún tiempo, o incluso debe monitorizarse el sistema para obtener datos continuamente?
- ¿qué trascendencia tienen los datos analíticos obtenidos?

Cuestiones como las planteadas previamente deben ayudar a **seleccionar de forma adecuada el tipo de método analítico** a utilizar. Esto se consigue buscando en la bibliografía especializada o incluso desarrollando algún procedimiento original.

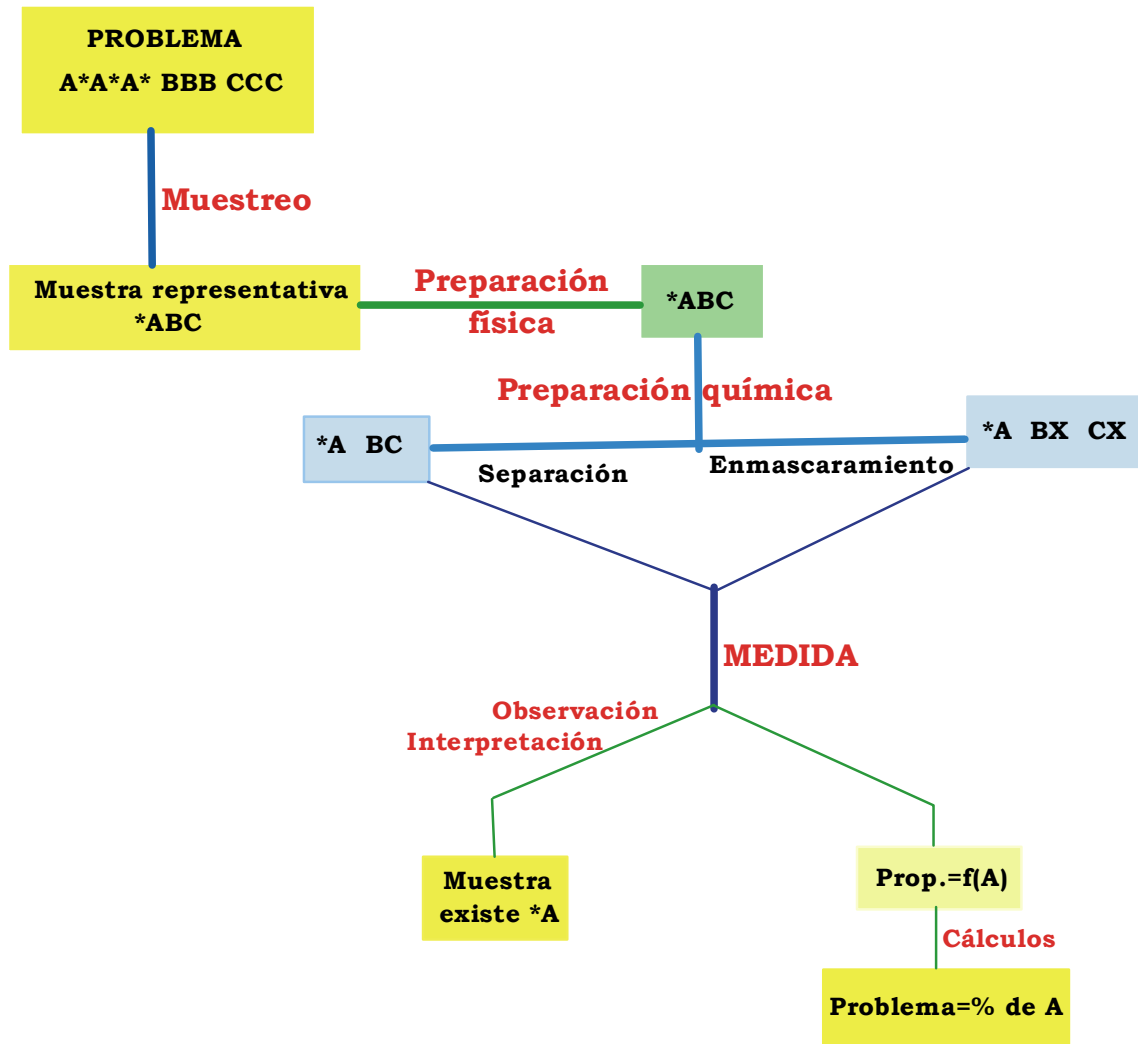


Figura 1.1. Etapas del proceso analítico

Toma de muestra

La muestra tomada debe ser representativa del material a analizar, en el sentido de que una porción del material en estudio contenga todos los componentes en sus mismas proporciones. Si el objeto a analizar es homogéneo, no hay problema alguno, ya que cualquier porción del mismo será representativo del conjunto. Sin embargo, desgraciadamente, la heterogeneidad existe siempre, en mayor o menor grado. Además, la heterogeneidad puede ser **espacial** (montaña de un mineral), **temporal** (cambios con el tiempo), **espacial-temporal** (agua de un río: distintas zonas, distinta época del año) etc. En estos casos, la porción de material a analizar que se utiliza a tales efectos se conoce como **muestra media**, y es con la que se opera, si bien, en algunos casos particulares puede requerirse un análisis por zonas.

Es obvio la extraordinaria importancia que tiene el obtener una muestra representativa de la composición global media del material, pues si esta premisa no se cumple, los resultados obtenidos no podrán aplicarse al conjunto del material del que se ha tomado.

El muestreo es un problema de tipo estadístico y puede no ser una labor muy simple si se tiene en cuenta que en ocasiones unas pocas décimas de gramo pueden representar toneladas del material original. Por otra parte, el problema del muestreo es tan amplio que no existe una teoría general sobre el mismo. Por ello, aquí se considerarán solo algunas situaciones que suelen presentarse con relativa frecuencia.

Muestreo de gases y líquidos. Los **gases** son, en general, homogéneos y pueden recogerse muestras en matraces evacuados o por desplazamiento del aire inicialmente presente en el matraz. Un **líquido** constituido por una sola fase es homogéneo si se ha agitado convenientemente. En un líquido en reposo pueden tomarse muestras a diferentes profundidades, y cuando se trate de una corriente de líquido, las muestras deben tomarse a intervalos de tiempo iguales.

Muestreo de sólidos. Cuando se trata de muestras sólidas constituidas por un gran número de trocitos, como por ejemplo, un cargamento de carbón o un mineral de aluminio, es necesario tomar una **muestra bruta**, mayor que la que puede someterse análisis en el laboratorio y reducir luego sistemáticamente el tamaño de partícula y la masa total para obtener finalmente la muestra analítica final. Para tomar la muestra bruta es necesario seleccionar un gran número de porciones de distintas partes del cargamento y luego reunir las todas. En el caso de un producto almacenado en sacos, se tomarán porciones de varios sacos, convenientemente elegidos, y dentro de cada saco, a distintas profundidades.

La cantidad de muestra que debe tomarse depende del grado de división, del contenido de impurezas y de la naturaleza del producto a analizar. Por ejemplo, si los fragmentos son de 2 a 3 cm, la muestra bruta deberá ser del orden de 250 Kg, mientras que si los fragmentos son del orden de 1 mm, serán suficientes unos 30 gramos. Por otra parte, el peso de muestra a tomar será tanto mayor cuanto mayor sea el contenido de impurezas.

Si se trata de un mineral en movimiento, durante la carga o descarga de vagonetas, o cuando pasa a través de una cinta transportadora, es relativamente fácil tomar muestras representativas; todo consiste en tomar pequeñas porciones a intervalos regulares.

La conversión de la muestra bruta en la muestra de tamaño menor (*muestra de laboratorio*) requiere reducir el tamaño de partícula y a la vez la masa. Para ello, existen varios procedimientos, todos los cuales tienden a reducir al máximo los errores sistemáticos en cada paso y a minimizar los errores de azar.

Para los distintos análisis individuales se toman pequeñas porciones (**alícuotas**) de la muestra de laboratorio.

En muchos casos la muestra tomada no se somete enseguida al análisis, previa pulverización y tamizado, sino que se almacena durante algún tiempo. Para ello, la muestra se pone en un recipiente limpio, bien seco, se cierra cuidadosamente (o se sella) y se etiqueta, indicando en ésta la fecha y circunstancias del muestreo. Asimismo, es necesario tener en cuenta que todos los sólidos tienden a tomar humedad de la atmósfera, por lo que deben secarse en condiciones determinadas y referir los resultados a muestra seca.

De todas formas, aún cuando los resultados se vayan a informar en base a "muestra seca", puede ser útil pesar muestras secadas al aire y determinar la humedad en muestra aparte.

La **toma de muestra de metales y aleaciones** requiere un procedimiento diferente del mencionado, debido a la imposibilidad de pulverizarlos por molienda. Deben obtenerse virutas representativas de la sección transversal de la pieza a analizar, ya que la composición de muchos metales y aleaciones no es uniforme. Esta heterogeneidad es el resultado de la *segregación*, la cual se produce porque los constituyentes que funden a temperatura más baja tienden a reunirse en el centro del lingote o bloque.

Las virutas se pueden obtener practicando una serie de taladros en la pieza a analizar y mezclando bien el material extraído de todos ellos. Es preciso considerar que ciertas aleaciones están constituidas por metales de distinta dureza y ductilidad, en cuyo caso es preciso asegurarse de que se ha analizado todo el material de cada uno de los taladros practicados, puesto que el polvo fino producido por el taladro puede tener una composición distinta de las torneaduras del metal más dúctil. Por otra

parte, al tomar muestras de hierro colado debe evitarse la pérdida de polvo, que contiene mayor proporción de grafito.

Pesada de la muestra

La pesada de la muestra para llevar a cabo el análisis se realiza normalmente por alguno de los dos métodos siguientes:

Pesada por diferencia. En este método se pone en un pesa-sustancias una cantidad de muestra suficiente para poder tomar varias porciones y se obtiene el peso total en una balanza analítica. A continuación se saca el pesa-sustancias de la balanza y, con el máximo cuidado para evitar que la sustancia se derrame, se retira la cantidad de muestra que se considere conveniente para realizar el análisis, volviendo a pesar el pesa-sustancias con la sustancia remanente. Ambas pesadas se anotan inmediatamente en el *cuaderno de laboratorio* y la diferencia da el peso de sustancia tomada. Si se saca demasiada muestra del pesa-sustancias, no está permitido volver parte de la misma a él; en este caso debe lavarse el recipiente y hacer otro intento.

Pesada por adición. En este método se obtiene primero el peso del recipiente vacío y seco al cual se va a transferir la muestra y luego se añade la sustancia poco a poco hasta que se tenga el peso requerido. Una vez pesada la sustancia es necesario transferirla cuantitativamente al recipiente en el que va a disolverse. Es evidente que las sustancias que son higroscópicas, eflorescentes o volátiles no pueden pesarse exactamente por este método de adición.

Transformación del componente o especie química en una forma observable

Se indicó al comienzo de este capítulo que el objeto de la Química Analítica lo constituye la materia y su finalidad es caracterizarla. Con este fin es necesario utilizar algunas propiedades que presente la propia materia y mediante las cuales se puedan establecer lo más claramente posible las relaciones reactividad-composición (cuali y/o cuantitativas). Estas propiedades de la materia útiles para el análisis (**propiedades analíticas**) pueden ser directamente observables de la propia materia o, y es el caso

más general, pueden ser provocadas, por ejemplo, mediante una reacción química.

Lo normal en una muestra que se va a analizar es que esté constituida por varias especies químicas diferentes y que cada una de ellas presente varias propiedades útiles en potencia para su caracterización. El problema que se plantea es la elección de la propiedad idónea presentada por el componente que interesa, de tal forma que dicha propiedad esté relacionada de forma inequívoca con el grupo químico de interés y no con los demás. El caso ideal será aquél en el que cada especie que constituye la muestra presente *propiedades específicas*. La resolución del problema en este caso se limita a poner la muestra en estado adecuado (físico o químico) para realizar la correspondiente observación. Infortunadamente, en el caso más general las propiedades exhibidas no pasan de ser *selectivas* (las presentan un cierto número de grupos químicos) o *generales* (las presentan muchos grupos químicos), lo cual hace que sea necesario recurrir a un tratamiento previo de la muestra, mediante **separación** o **enmascaramiento** conducentes a la **eliminación de interferencias**, es decir, eliminar aquellos constituyentes que presentan las mismas propiedades que el que se busca.

De las consideraciones anteriores se desprende la conveniencia de considerar los siguientes aspectos:

Disolución y disgregación

Destrucción de la materia orgánica

Eliminación de interferencias

DISOLUCIÓN Y DISGREGACIÓN

En sentido estricto, se incluyen bajo el nombre de **disolución** aquellos procesos en los que interviene un disolvente líquido a temperaturas inferiores a 100 °C, mientras que la disgregación implica un conjunto de procesos en los que, mediante fusión de la muestra con determinados sólidos a temperaturas elevadas, o por acción de ciertos gases o ácidos fuertes, se consigue su solubilización o la transformación en alguna forma fácilmente soluble.

Cuando no se conocen datos concretos respecto al disolvente más adecuado, es conveniente utilizar una sistemática racional, haciendo actuar en el orden que se indica los siguientes disolventes:

- 1° Agua (en frío y en caliente)
- 2° Ácido clorhídrico, diluido y concentrado (en frío y en caliente)
- 3° Ácido nítrico diluido y concentrado (en frío y en caliente).
- 4° Agua regia (solo en caliente)
- 5° Disgregantes.

Para efectuar los ensayos de disolución suelen emplearse unos 0.2 g de sólido bien pulverizado. Se añaden unos 5 mL del disolvente a ensayar y se agita bien, operando primero en frío y después en caliente, observado los fenómenos que tienen lugar.

Algunos fenómenos observados al tratar con los distintos disolventes pueden orientar sobre la naturaleza de la muestra, siendo importantes cuando se trata de llevar a cabo posteriormente un análisis cualitativo. Así, por ejemplo, en el tratamiento con HCl puede tener lugar el desprendimiento de gases, como CO_2 , H_2S , SO_2 , HCN, que indicaría la presencia en la muestra de carbonatos, sulfuros, sulfitos o tiosulfatos y cianuros respectivamente. Asimismo, pueden precipitar cloruros insolubles (Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}), azufre (polisulfuros o tiosulfatos) u óxidos hidratados (W, Ti). Por otra parte, pueden desprenderse vapores pardos de NO_2 en el tratamiento con ácido nítrico, lo que indicaría la presencia de reductores en la muestra, etc.

El empleo más frecuente de disolventes ácidos se resume en la tabla 1.1

En ocasiones, resulta de utilidad el empleo de mezclas de ácidos o de un ácido más un agente oxidante, reductor o formador de complejos. Así, por ejemplo, los metales blancos suelen disolverse bien en mezcla de HCl y bromo, el ferrocromo y el ferrovolframio se disuelven en una mezcla de ácidos nítrico y fluorhídrico, o en mezclas de ácidos sulfúrico, fosfórico y perclórico; las aleaciones de aluminio y estaño en mezclas de ácidos nítrico y tartárico, etc.

Tabla 1.1
Disolución de muestras.

Disolvente	Adecuado para
HCl	Sales de ácidos débiles. Muchos óxidos. Metales más reductores que el hidrógeno (potencial redox negativo).
H ₂ SO ₄	Metales comunes (concentrado y caliente incluso Hg, Bi, Sb, Sn, que no se disuelven en el ácido diluido). Algunos minerales no atacables por el HCl, como CaF ₂ , monacita, etc.
HNO ₃	Metales y óxidos, excepto Au, Pt, Al y Cr (se pasivan), Sn, Sb, W (forma ácidos insolubles), UO ₂ y U ₃ O ₈ . Sulfuros (excepto HgS).
Agua regia	HgS, Au, Pt

En otro orden de cosas, hay que tener en cuenta que el empleo de ácidos fuertes para la disolución de muestras introduce la posibilidad de pérdidas de algunos componentes por volatilización. Así, el ataque ácido libera CO₂, H₂S, hidruros de As y P, etc.

Las sustancias insolubles total o parcialmente en agua y en ácidos se someten a disgregación, fundiendo con el reactivo apropiado. Los principales tipos de disgregación son:

Alcalina	Acida	Gaseosa
simple: Na ₂ CO ₃ , KOH, NaOH	H ₂ SO ₄ ,	Cl ₂ seco
oxidante: Na ₂ CO ₃ +Na ₂ O ₂ (o KNO ₃)	KHSO ₄	H
reductora: KCN	HF	naciente
sulfurante: Na ₂ CO ₃ +S	HClO ₄	

Tabla 1.2
Disgregación de sustancias

<i>Disgregante</i>	<i>Sustancias disgregadas</i>	<i>Crisol</i>
Na_2CO_3	Silicatos, fosfatos, sulfatos, fluoruros, haluros de plata, algunos óxidos metálicos calcinados. $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3 + 4 \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 3 \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2 \text{NaAlO}_2 + 4 \text{CO}_2$	Pt
NaOH ó KOH	Oxidos de elementos de carácter anfótero: $\text{SnO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$	Ni ó Ag
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + (\text{Na}_2\text{O}_2, \text{KNO}_3)$	Sulfuros, cromita, sustancias con Mo, Mn $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2 \text{KNO}_3 \rightarrow 2 \text{K}_2\text{CrO}_4 + 2 \text{NO} + \text{CO}_2$	Pt(KNO_3) Ni ó Ag(Na_2O_2)
KCN	Casiterita $\text{SnO}_2 + 2 \text{KCN} \rightarrow 2 \text{KCNO} + \text{Sn}$	porcelana
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{S}$	Sustancias que pueden formar tiosales solubles: Mo, Sn, etc.	porcelana, cuarzo
$(\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{KHSO}_4)^*$	Oxidos insolubles $\text{TiO}_2 + 2 \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Ti}(\text{SO}_4)_2 + 2 \text{K}_2\text{SO}_4$	Pt
HF	+ H_2SO_4 ó HClO_4 : silicatos + HNO_3 : Ti, W, Nb, Zr	Pt

*Con objeto de poder operar a temperaturas más altas que el punto de ebullición del ácido sulfúrico (317 °C), se utiliza KHSO_4 , que al fundirlo, se transforma en $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$. este pirofosfato forma sulfatos solubles con muchos óxidos insolubles.

El procedimiento para llevar a cabo la disgregación cuando el disgregante es sólido (Na_2CO_3 , KHSO_4) consiste en mezclar lo más íntimamente posible el disgregante y la muestra, poner la mezcla en un crisol apropiado y calentar con precaución hasta alcanzar una temperatura para que se produzca la fusión. La masa fundida, una vez fría o caliente (dependiente del crisol empleado) se trata con agua sola, o convenientemente acidulada.

DESTRUCCIÓN DE LA MATERIA ORGANICA

En muchas ocasiones es necesario destruir la materia orgánica antes de proceder a la determinación de las especies inorgánicas de una determinada

muestra. Para ello, se han descrito numerosos métodos, si bien, ninguno es de aplicación general, al depender de la naturaleza de la muestra. Los métodos más empleados pueden clasificarse según el siguiente esquema:

Via seca	Calcinación
	Combustión con oxígeno
Via húmeda	Mezclas de ácidos: sulfonítrica, nítrico-perclórica
	Digestión Kjeldahl
	Extracción

- **Calcinación.** Consiste en calentar progresivamente la muestra, usualmente en cápsula de porcelana, hasta una temperatura de 500-550 °C en presencia de aire para activar la combustión. El principal inconveniente es que se pierden componentes volátiles, como halógenos, P, As, Hg, S, etc. Para evitar este inconveniente se han propuesto determinadas variantes, consistentes en operar en presencia de sustancias que fijen los componentes volátiles (CaO, MgO, NaOH para fijar halógenos, fósforo o azufre) o de oxidantes que impidan la acción reductora del carbón.

Otra técnica por vía seca es la calcinación a baja temperatura. En esta técnica, se hace uso de una descarga de radio-frecuencia para producir radicales oxígeno activados, los cuales son muy reactivos y atacan a la materia orgánica a baja temperatura (menos de 100 °C), con lo que las pérdidas por volatilización son mínimas.

- **Combustión con oxígeno.** Dentro de estos métodos, uno de los más sencillos es el denominado "frasco de oxígeno". Consiste en la micro-combustión de sustancias orgánicas en un matraz cerrado lleno de oxígeno. Los productos de la combustión se absorben en una disolución también contenida en el matraz y se determinan en ella por el procedimiento adecuado. El método se propuso inicialmente para la determinación de halógenos, pero posteriormente se ha aplicado para azufre y fósforo.
- **Mezcla sulfo-nítrica.** En este procedimiento se trata la muestra con una cantidad relativamente pequeña de ácido sulfúrico y con cantidades mayores de ácido nítrico, hirviendo hasta desprendimiento de humos blancos y densos de SO₃. Este tratamiento suele funcionar bastante bien para muestras vegetales, pero puede ser muy lento con tejidos animales.
- **Mezcla nítrico-perclórica.** Suele utilizarse una mezcla a partes iguales de ácido nítrico (70%) y ácido perclórico (72%), haciéndola actuar sobre la muestra a tratar calentando con precaución. Al principio comienza el proceso de oxidación el ácido nítrico, desprendiéndose humos pardos de vapores nitrosos. Cuando la temperatura alcanza los 150°C deberá haberse destruido la mayor parte de la materia orgánica fácilmente

oxidable, sobre la que actuaría violentamente el ácido perclórico. El ácido perclórico no debe añadirse directamente sobre muestras orgánicas, ya que pueden provocarse explosiones de extraordinaria violencia. Por ello, siempre debe añadirse en primer lugar un exceso de ácido nítrico.

- **Digestión Kjeldahl.** Muchos compuestos orgánicos conteniendo nitrógeno pueden determinarse transformando el nitrógeno en sulfato amónico, mediante tratamiento con una mezcla de digestión consistente en ácido sulfúrico concentrado y sulfato potásico (para aumentar el punto de ebullición del H_2SO_4), junto con algún catalizador (mercurio, cobre o selenio). Después de destruida la materia orgánica se añade hidróxido sódico y finalmente se destila el amoníaco, procediendo a su determinación con ácido clorhídrico.
- **Extracción.** A veces es posible utilizar un procedimiento de extracción con disolventes orgánicos para separar los componentes minerales de la materia orgánica. El método es adecuado cuando la materia orgánica está constituida por grasas o aceites, como ocurre en pinturas, jabones, etc.

ELIMINACIÓN DE INTERFERENCIAS

Los grupos químicos que perturban la caracterización de uno dado se consiguen eliminar recurriendo, fundamentalmente, a los procedimientos siguientes:

Separación. Este método implica la formación de dos fases, incluyendo fenómenos como los de precipitación, extracción con disolventes inmiscibles, volatilización, cromatografía, diálisis, etc.

Enmascaramiento. A veces es posible inactivar las especies interferentes mediante el empleo de reactivos adecuados, con lo cual, a efectos prácticos, es como si éstas hubiesen sido separadas. Generalmente se utilizan procesos redox o de formación de complejos mediante los cuales se disminuye la concentración de las especies que perturban hasta niveles inferiores a los de sus límites de detección.

En el momento de elegir un método de separación o uno de enmascaramiento para la eliminación de interferencias debe tenerse en cuenta que los métodos de enmascaramiento son más rápidos que los de separación, pero éstos son generalmente más efectivos frente a cualquier método de observación que haya que aplicarse.

Medida de la propiedad escogida

Se puede afirmar que la medida de la propiedad elegida es la etapa experimental definitiva en el proceso analítico, tanto si se trata de establecer la presencia (o ausencia) de un determinado grupo químico, como si se trata de determinar la proporción de un componente en una muestra.

La medida puede referirse a la simple percepción sensorial de una propiedad (formación de un precipitado, presencia de un color, etc.) o a la "determinación" de la intensidad de dicha propiedad, con ayuda de un aparato más o menos complicado. Estas dos posibilidades están íntimamente relacionadas con el Análisis Cualitativo y Cuantitativo respectivamente.

Evidentemente, una medida realizada con fines cuantitativos hace necesario que la observación se haga con la exactitud y la precisión requeridas.

Interpretación y cálculo de los resultados

El proceso analítico se completa con esta última etapa que se ocupa de la interpretación de las medidas efectuadas y la realización de los cálculos necesarios para expresar los resultados.

Normalmente el análisis cualitativo es un escalón previo al cuantitativo y su resultado debe informar no solo de los distintos constituyentes presentes en la muestra, sino también de la proporción aproximada en que se encuentran dichos componentes. Esto facilitará, como ya se ha indicado, la tarea a la hora de elegir los métodos más idóneos para la determinación cuantitativa.

Es evidente que, mientras los resultados de un análisis cualitativo no pueden ser expresados por números, éstos se hacen imprescindibles cuando se ha de informar cuantitativamente.

Los cálculos a realizar en determinaciones cuantitativas en general son sencillos; así, cuando se utilizan métodos gravimétricos y volumétricos los cálculos se basan en las leyes de la estequiometría a partir de la correspondiente medida de la masa o del volumen. Cuando se utilizan métodos instrumentales, el cálculo se suele hacer utilizando métodos relativos, basados en el empleo de calibrados obtenidos con patrones. En cualquier caso, la utilización de medidas, cálculos y resultados numéricos, hace necesario efectuar estudios estadísticos, con objeto de expresar correctamente el resultado numérico final del análisis.

EQUILIBRIO QUIMICO

El equilibrio químico puede considerarse como una situación a la que tiende todo sistema físico o químico y se caracteriza porque una vez alcanzado no se observan cambios a escala macroscópica, mientras no se modifiquen las condiciones.

Cualquier sistema tiende a pasar desde un estado de no equilibrio hacia un estado que cumple los criterios de equilibrio. Los procesos en virtud de los cuales los sistemas se acercan al equilibrio son "**procesos espontáneos e irreversibles**", puesto que la dirección de los mismos no se puede invertir mediante cambios infinitesimales de las condiciones externas. Parece, por tanto, que el predecir la producción y dirección de algunos cambios (reacciones químicas) es una cuestión relativamente sencilla: lo único que se requiere es indagar si se cumplen o no los criterios que caracterizan a un estado de equilibrio. Si no se cumplen, los cambios que inevitablemente se produzcan son aquellos que conducirán al equilibrio.

La condición de equilibrio se define utilizando la **energía libre de Gibbs (G)**, que puede considerarse como la magnitud indicadora de la fuerza motriz de un proceso. Matemáticamente se expresa como

$$G = H - T S$$

donde **T** es la temperatura absoluta, **H** la entalpía y **S** la entropía.

El cambio de energía libre de un sistema a temperatura constante es

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad \text{ó} \quad \Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad [1.1.]$$

cuando la reacción tiene lugar a 298 °K y 1 atmósfera (estado normal o de referencia). Por otra parte, la variación de energía libre se puede obtener a partir de las energías libres de formación de reactivos y productos:

$$\Delta G^0 = \sum \Delta G_f^0(\text{productos}) - \sum \Delta G_f^0(\text{reactivos}) \quad [1.2.]$$

Para los procesos que transcurren a presión y temperatura constantes, se tiene que:

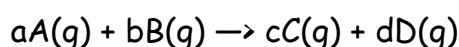
* Un "*proceso espontáneo*" es aquél que tiene lugar en un sistema abandonado a sí mismo, sin aporte de energía desde el exterior. Ocurre a velocidad finita y para restablecer su estado original requiere una cantidad determinada de trabajo realizado sobre el sistema. Sin embargo, cuando se efectúa un cambio de modo que el sistema siempre esté en equilibrio, éste tiene lugar muy lentamente y, en esas condiciones, puede realizar la máxima cantidad de trabajo. A dicho cambio se le denomina "*reversible*".

PROCESO REVERSIBLE: $\Delta G=0$ **PROCESO IRREVERSIBLE: $\Delta G < 0$**

Según esto, para juzgar si un proceso dado será espontáneo a P y T constantes, lo único que hay que hacer es calcular ΔG del sistema (sistema solo^{**}). Si ΔG es negativo, el proceso será espontáneo, mientras que si ΔG es cero, los estados inicial y final pueden existir en equilibrio, uno con otro, sin ningún cambio neto. Si ΔG es positivo, el proceso considerado no es termodinámicamente probable, sino que el proceso probable es precisamente el inverso del considerado.

Por consiguiente, el signo de la variación de la energía libre para una reacción proporciona una información de cómo será de completa la conversión de los reactivos en productos. La **constante de equilibrio** permite obtener una descripción detallada de las condiciones de concentración (o presión en el caso de reacciones en fase gaseosa) que existen cuando se alcanza el equilibrio. La variación de energía libre está relacionada con la constante de equilibrio de la siguiente forma:

Considérese la reacción entre gases ideales



Según la definición de energía libre,

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

siendo **U** la energía interna y **P** y **V** la presión y el volumen respectivamente. En forma diferencial,

$$dG = dU + PdV + VdP - SdT - TdS$$

Si únicamente hay trabajo de expansión, $dU + PdV = dq$, y, como $TdS = dq$, se tiene,

$$dG = VdP - SdT \quad [1.3.]$$

ecuación importante desde el punto de vista químico, ya que indica como varía **G**, y, en consecuencia, la posición del equilibrio con la presión y la temperatura.

A temperatura constante, $dT=0$ y, consecuentemente,

^{**} Cuando se utiliza ΔS como criterio de equilibrio, un proceso es espontáneo cuando ΔS del sistema y sus "alrededores" es positivo, y está en equilibrio cuando ΔS del sistema y alrededores es cero.

$$dG = VdP$$

Como se está considerando el caso de gases ideales,

$$\int_{G^0}^G dG = \int_{P_0}^P VdP$$

e integrando,

$$G - G^0 = \int_{P_0}^P \frac{RT}{P} dP = RT \ln \frac{P}{P_0}$$

donde G representa la energía libre de un mol de gas ideal a una presión arbitraria, P , y G^0 la energía libre estándar de un mol de dicho gas, esto es, a $P^0 = 1 \text{ atm}$.

$$G = G^0 + RT \ln \frac{P}{1} = G^0 + RT \ln P \quad [1.4.]$$

Para n moles,

$$nG = nG^0 + nRT \ln P \quad [1.5.]$$

Según esto, ΔG para la reacción planteada se puede hallar así:

$$\Delta G = \Sigma \Delta G(\text{productos}) - \Sigma \Delta G(\text{reactivos}) = cG_C + dG_D - aG_A - bG_B$$

Para obtener ΔG se sustituye ahora una expresión de la forma de la ecuación [1.5.] y se tiene,

$$\Delta G = cG_C^0 + dG_D^0 - aG_A^0 - bG_B^0 + cRT \ln P_C + dRT \ln P_D - aRT \ln P_A - bRT \ln P_B$$

y como

$$cG_C^0 + dG_D^0 - aG_A^0 - bG_B^0 = \Delta G^0$$

entonces,

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{(P_C)^c \cdot (P_D)^d}{(P_A)^a \cdot (P_B)^b} \quad [1.6.]$$

Si el proceso está en equilibrio, entonces $\Delta G = 0$

$$0 = \Delta G^0 + RT \ln \left[\frac{P_C^c P_D^d}{P_A^a P_B^b} \right]_{\text{equilibrio}}$$

y como a temperatura constante ΔG^0 es constante, también lo será la relación

$$\frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b}$$

la cual se denomina **constante de equilibrio, K**.

La relación entre ΔG^0 y K es, por consiguiente,

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad [1.7.]$$

donde R es la constante de los gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$). Evidentemente, cuanto más negativa sea ΔG^0 , mayor será la constante de equilibrio.

IMPORTANTE: ΔG^0 y ΔG dan información acerca de la espontaneidad de una reacción, pero no de la velocidad a la que tiene lugar*.

La constante de equilibrio obtenida anteriormente está expresada en función de las presiones parciales, y se representa por K_p . También se puede expresar en función de las concentraciones molares, K_c ó de las fracciones molares, K_x :

$$K_p = \frac{[P_C]^c [P_D]^d}{[P_A]^a [P_B]^b} = \frac{[C]^c (RT)^c [D]^d (RT)^d}{[A]^a (RT)^a [B]^b (RT)^b} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} (RT)^{c+d-a-b} = K_c (RT)^{\Delta n}$$

* La constante de equilibrio se puede deducir a partir de la ley de acción de masas, según la cual "la velocidad de una reacción química es proporcional a las masas activas de las sustancias reaccionantes", considerando que la "masa activa" viene medida por su concentración molar o por una función potencial de la misma.

Para la reacción $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, la velocidad de reacción de izquierda a derecha es $r_1 = k_1 [A]^a [B]^b$ (k_1 =constante específica de velocidad) y la velocidad hacia la izquierda es $r_2 = k_2 [C]^c [D]^d$.

En el equilibrio, $r_1 = r_2$ y, en consecuencia,

$$k_1 [A]^a [B]^b = k_2 [C]^c [D]^d$$

de donde

$$\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{k_1}{k_2} = K_c$$

donde K_c es la "constante de equilibrio" expresada en función de las concentraciones. El razonamiento anterior solamente es válido cuando los coeficientes estequiométricos a, b, c, y d coincidan con los "órdenes" parciales de reacción, lo cual ocurre en muy pocas ocasiones.

$$K_p = \frac{[P_C]^c [P_D]^d}{[P_A]^a [P_B]^b} = \frac{x_C^c p^c x_C^d p^d}{x_A^a p^a x_B^b p^b} = \frac{x_C^c x_C^d}{x_A^a x_B^b} p^{c+d-a-b} = K_x p^{\Delta n}$$

Cuando las especies reaccionantes tienen un comportamiento no ideal, la expresión correcta de la constante de equilibrio termodinámica se expresa en función de las "fugacidades" (y no de las presiones parciales) para los sistemas gaseosos, y en función de las "actividades" para las especies en disolución.

Las actividades se relacionan con las concentraciones mediante la expresión

$$a_i = \gamma_i [i]$$

donde γ_i es el "coeficiente de actividad" (Mas adelante se indican algunos aspectos acerca de la naturaleza de estos parámetros). Según esto,

$$K = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} = \frac{[C]^c \gamma_C^c [D]^d \gamma_D^d}{[A]^a \gamma_A^a [B]^b \gamma_B^b} = K_c \frac{\gamma_C^c \gamma_D^d}{\gamma_A^a \gamma_B^b}$$

Cuando se opera con disoluciones muy diluidas los coeficientes de actividad se aproximan a la unidad, en cuyo caso.

$$K \cong K_c$$

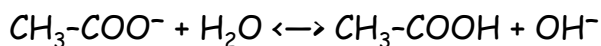
Por otra parte, a las actividades de los disolventes puros y de las especies sólidas se les asigna convencionalmente el valor unidad. Así, por ejemplo, para la reacción



la expresión de la constante de equilibrio es

$$K = a_{\text{CO}_2}$$

Cuando interviene el agua en reacciones, siempre que las disoluciones sean diluidas, su actividad es la unidad.



$$K = \frac{a_{\text{CH}_3\text{-COOH}} a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{CH}_3\text{-COO}^-}}$$

Influencia de la presión y de la temperatura

Para estudiar la posible influencia de la **presión** sobre la constante de equilibrio se deriva la ecuación

$$\ln K_p = \frac{\Delta G^0}{RT}$$

respecto a la presión total, a temperatura constante

$$\left[\frac{\partial \ln K_p}{\partial P} \right]_T = \frac{1}{RT} \left[\frac{\partial (\Delta G^0)}{\partial P} \right]_T = 0$$

Como el estado tipo o de referencia se define de manera que es independiente de la presión, el cambio de ΔG^0 y, por consiguiente K_p no variará con la presión exterior.

*Aunque la constante de equilibrio es independiente de la presión, la **posición real del equilibrio** variará si la reacción implica un cambio en el número de moles entre reactivos y productos. El incremento en la presión favorecerá la reacción que vaya acompañada por una disminución del número de moles.*

La relación cuantitativa entre la constante de equilibrio y la **temperatura** se obtiene combinando las ecuaciones [1.1] y [1.7], con lo que se obtiene:

$$\ln K = \frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

Cuando se deriva esta ecuación respecto a la temperatura, a presión constante, considerando constantes a ΔH^0 y ΔS^0 , se obtiene la ecuación de Van't Hoff.

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

Según esta ecuación, ΔH^0 es el parámetro que determina el efecto de la temperatura sobre la constante de equilibrio. *Si ΔH^0 es positivo (reacción endotérmica), al aumentar la temperatura aumenta K , mientras que si el proceso es exotérmico, K disminuye al aumentar la temperatura.*

Influencia de la variación de concentraciones

Si una vez alcanzado el equilibrio se modifica la concentración de una o más de las sustancias presentes, las concentraciones de las demás variarán de manera que la constante de equilibrio se mantenga.

Cuando se aumenta la concentración de alguno de los reactivos el equilibrio evolucionará tratando de anular o contrarrestar ese aumento de concentración, desplazándose hacia la formación de los productos de la reacción. Si, por el contrario, se incrementa uno de los productos de reacción, el equilibrio se desplazará hacia la formación de los reactivos.

Como resumen de lo expuesto en los apartados anteriores, si un sistema en equilibrio se somete a variaciones de presión, temperatura o concentración, el sistema evolucionará oponiéndose a la modificación producida. La generalización de estos hechos constituye el Principio de Le Chatelier y Braun, según el cual, *"cuando un sistema químico en equilibrio es sometido a una modificación exterior, el sistema evoluciona en el sentido de contrarrestar la modificación introducida"*.

DISOLUCIONES DE ELECTROLITOS

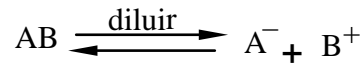
En Química Analítica se trabaja frecuentemente con disoluciones de electrolitos. Por ello, se considera de interés hacer algunas consideraciones acerca de la naturaleza de estas especies.

Los electrólitos se caracterizan por ser sustancias cuyas disoluciones presentan valores excepcionalmente elevados para las *propiedades coligativas* (presión de vapor, puntos de ebullición y congelación, presión osmótica) y por ser conductoras de la corriente eléctrica. Para justificar este comportamiento, Arrhenius enunció, en 1887, su famosa **Teoría de la Disociación Electrolítica**, que puede resumirse en los siguientes postulados:

1. Cuando los electrólitos se disuelven en agua son dispersados por ella, no solo en moléculas separadas, sino también en iones, de manera que la carga total sobre los iones positivos es igual a la carga total sobre los iones negativos, siendo la disolución en su conjunto eléctricamente neutra.
2. Los iones son átomos o grupos de átomos cargados eléctricamente. Actúan independientemente unos de otros, así

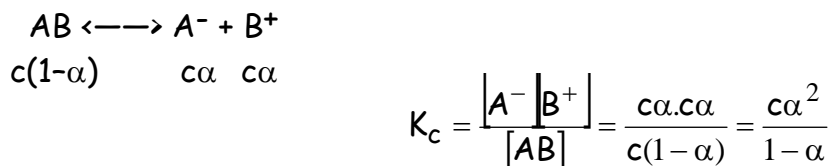
como de las moléculas no disociadas y constituyen partículas con propiedades físicas y químicas características.

3. La disociación* de un electrolito es un proceso reversible que aumenta con la dilución



Los electrolitos se clasifican en fuertes y débiles. Son **electrolitos fuertes** aquellos que, en disolución 0.1 M se encuentran disociados en su totalidad y en los que su conductividad depende solo débilmente de la concentración de soluto. **Electrolitos débiles** son los que se encuentran muy poco disociados y sus conductividades dependen fuertemente de la concentración.

La magnitud de la disociación de un electrolito débil puede evaluarse mediante el *grado de disociación*, α , que es la fracción de mol en que se encuentra disociado. Está relacionado con la constante de equilibrio por la expresión siguiente:

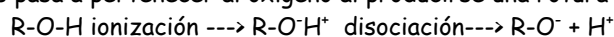


siendo c la concentración molar.

Actividad y coeficiente de actividad

Cuando un electrolito se disuelve en agua, y la concentración es muy pequeña, su comportamiento se corresponde con el esperado en función de su concentración, esto es, se comporta como si fuera totalmente independiente de su entorno: otros iones y el propio disolvente. Sin embargo, al ir aumentando la concentración comienzan a presentarse unas propiedades que no se corresponden con su concentración. Se comporta como si tuviese una concentración distinta de la que realmente tiene. Esto se debe fundamentalmente a interacciones eléctricas ión-ión y disolvente-

*Los términos **ionización** y **disociación**, que en ocasiones se utilizan como sinónimos, corresponden en realidad a dos procesos diferentes. En una sustancia como un oxiácido, en el que el átomo de hidrógeno está unido al oxígeno por enlace covalente, la ionización sería el proceso en el que el par de electrones compartidos pasa a pertenecer al oxígeno al producirse una rotura heterolítica:



ion. De hecho, los iones de cargas opuestas se atraen entre sí, lo cual sugiere que los cationes y aniones no estén distribuidos uniformemente, sino que los cationes tiendan a encontrarse en la proximidad de los aniones y viceversa. Globalmente, la disolución es neutra, pero en la vecindad de cualquier ión dado hay predominio de iones de carga opuesta (*contra-iones*). Este conjunto de iones que rodea a uno determinado, y con simetría esférica en ausencia de acciones eléctricas exteriores, se denomina *atmósfera iónica*.

Por otra parte, el disolvente influye sobre el comportamiento de un electrolito de las siguientes formas:

- a) Si el disolvente es polar, como el agua, tiene lugar el fenómeno conocido como *solvatación* (*hidratación* en el caso particular del agua), que no es más que el recubrimiento de cada ión por los dipolos del disolvente, formándose una doble atmósfera de cargas opuestas (Figura 3.1.)

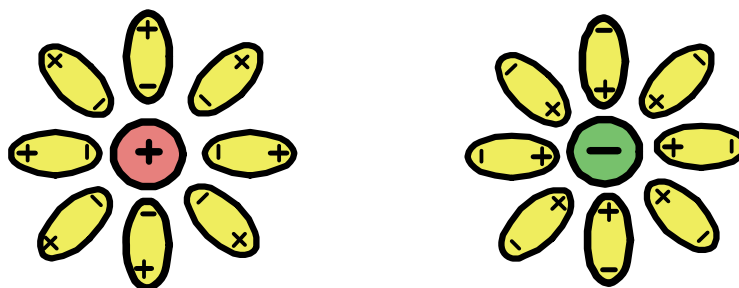


Figura 1.2. Solvatación de iones

Esta solvatación puede continuar en una segunda o tercera capa, con lo que los iones solvatados no tendrán la misma libertad de movimientos que si estuviesen libres.

- b) El disolvente ejerce una segunda función importante cuando tiene una constante dieléctrica elevada, lo que hace que la fuerza de atracción entre los iones de carga opuesta quede notablemente disminuida.

Como consecuencia de las atmósferas iónicas y de las interacciones ión-disolvente el electrolito presenta una **actividad*** que no corresponde a su concentración. Como ya se indicó anteriormente, la relación entre ambas se expresa como

* En termodinámica se define la actividad a partir de la expresión $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$, donde μ_i es el potencial químico (energía libre molar parcial)

$$a_i = [i] \gamma_i$$

siendo a_i la actividad de la especie, $[i]$ su concentración y γ_i el **coeficiente de actividad**.

La actividad y la concentración se expresan siempre de manera que los dos términos tengan las mismas unidades, comúnmente moles/litro, de modo que el coeficiente de actividad es un número adimensional.

En la Figura 1.3. se muestra la variación de los coeficientes de actividad medios** determinados experimentalmente con las concentraciones de HCl y LiClO₄.

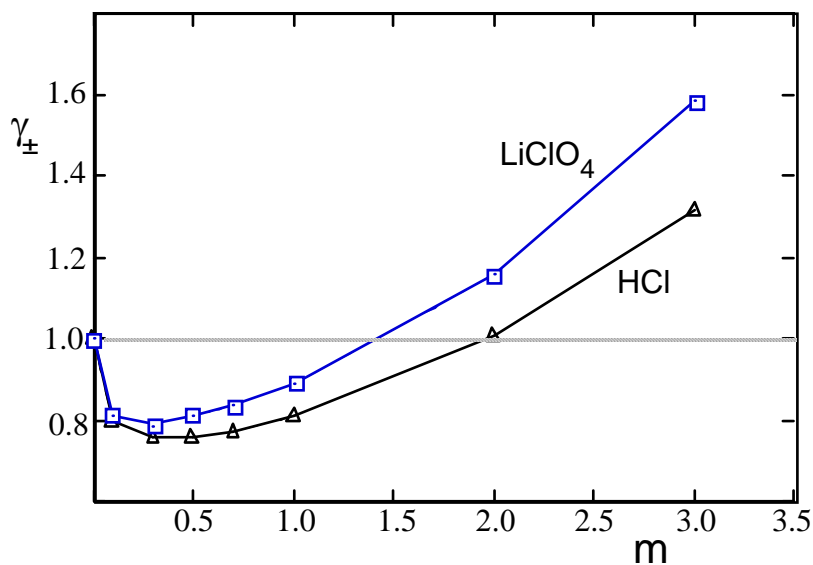


Figura 1.3. Variación del coeficiente de actividad con la concentración

Se observa que γ_{\pm} tiende a valer la unidad al aumentar la dilución. Para bajas concentraciones, γ_{\pm} es inferior a la unidad, debido a la presencia de interacciones electrostáticas ión-ión, lo cual provoca una actividad inferior a la correspondiente a su concentración. Por el contrario, para concentraciones elevadas, las interacciones ión-disolvente hace que la cantidad de disolvente efectivo disponible sea inferior a la cantidad real, por lo que los iones se manifiestan como aparentemente más concentrados, siendo γ_{\pm} mayor que la unidad.

** En la práctica no es posible la determinación de coeficientes de actividad individuales, ya que es imposible preparar disoluciones con solo un tipo de iones. Por ello se utilizan coeficientes de actividad medios, definidos por

$\gamma_{\pm}^{m+n} = \gamma_+^m \cdot \gamma_-^n$ donde γ_+ es el coeficiente de actividad del catión y γ_- el del anión, para una sal de estequiometría

$(\text{catión})_m(\text{anión})_n$. Para el HCl, $\gamma_{\pm}(\text{HCl}) = (\gamma_{\text{H}^+} \cdot \gamma_{\text{Cl}^-})^{1/2}$

Es evidente que en las especies moleculares neutras la actividad es igual a la concentración, ya que al no existir cargas, no se producen las interacciones mencionadas.

En 1923, Debye y Hückel obtuvieron una expresión teórica para calcular coeficientes de actividad. Esta expresión, conocida como **ecuación de Debye-Hückel**, es

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{-A|z_+z_-|\mu^{1/2}}{1 + Ba\mu^{1/2}}$$

donde z_+ es la carga del catión, z_- la carga del anión, A es una constante que depende del disolvente, de la temperatura y de la presión (para el agua a 25 °C, $A=0.511$), B es función de la constante dieléctrica y de la temperatura y a es un número, expresado en Angstrom, que corresponde al tamaño efectivo del ión solvatado (para el agua a 25 °C, A vale 0.328 y, como por otra parte, para muchos iones mono-cargados a tiene un valor próximo a 3, el producto $B \cdot a$ es aproximadamente la unidad). Finalmente, μ es la fuerza iónica de la disolución, definida por

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2$$

donde c_i y z_i representan la concentración y la carga de cada ión individual. En el cálculo de la fuerza iónica deben incluirse **todos** los cationes y aniones presentes en la disolución.

Ejemplo 1.1. Calcular γ_{\pm} para el CaCl_2 0,010 m a) en disolución acuosa. b) en disolución acuosa conteniendo 0.050m en NaCl.

a) La fuerza iónica de la disolución es:

$$\mu = 1/2[(\text{Cl}^-)(1)^2 + (\text{Ca}^{2+})(2)^2] = 1/2(0.020 \times 1 + 0.010 \times 2^2) = 0.03$$

Considerando que $B \cdot a = 1$,

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{-0.511(2)(0.03)^{1/2}}{1 + (0.03)^{1/2}} = 0.151; \gamma_{\pm} = 0.706$$

b) La fuerza iónica, ahora, es,

$$\begin{aligned} \mu &= 1/2[(\text{Na}^+)(1)^2 + (\text{Cl}^-)(1)^2 + (\text{Ca}^{2+})(2)^2] = \\ &= 1/2(0.05)(1)^2 + 0.070(1)^2 + (0.010)(2)^2 = 0.080 \end{aligned}$$

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{-0.511 (2) (0.080)^{1/2}}{1 + (0.080)^{1/2}} = -0.225; \quad \gamma_{\pm} = 0.595$$

Cuando se comparan los valores de los coeficientes de actividad calculados por la ecuación de Debye-Hückel con los obtenidos experimentalmente se observa que hay concordancia para fuerzas iónicas bajas y baja carga de los iones. Los límites de aplicabilidad de la ecuación de Debye-Hückel son aproximadamente los siguientes:

iones monovalentes:	$\mu < 0.05$
iones divalentes	$\mu < 0.01$
iones trivalentes	$\mu < 0.005$

Influencia de los electrolitos fuertes sobre la disociación de los débiles

La presencia de un electrolito fuerte influye sobre la disociación de uno débil de forma diferente según contengan o no iones comunes ambos electrolitos.

1. Iones comunes

Considérese el electrolito débil AB, al que se añade un electrolito fuerte AC (no necesariamente tiene que ser fuerte)

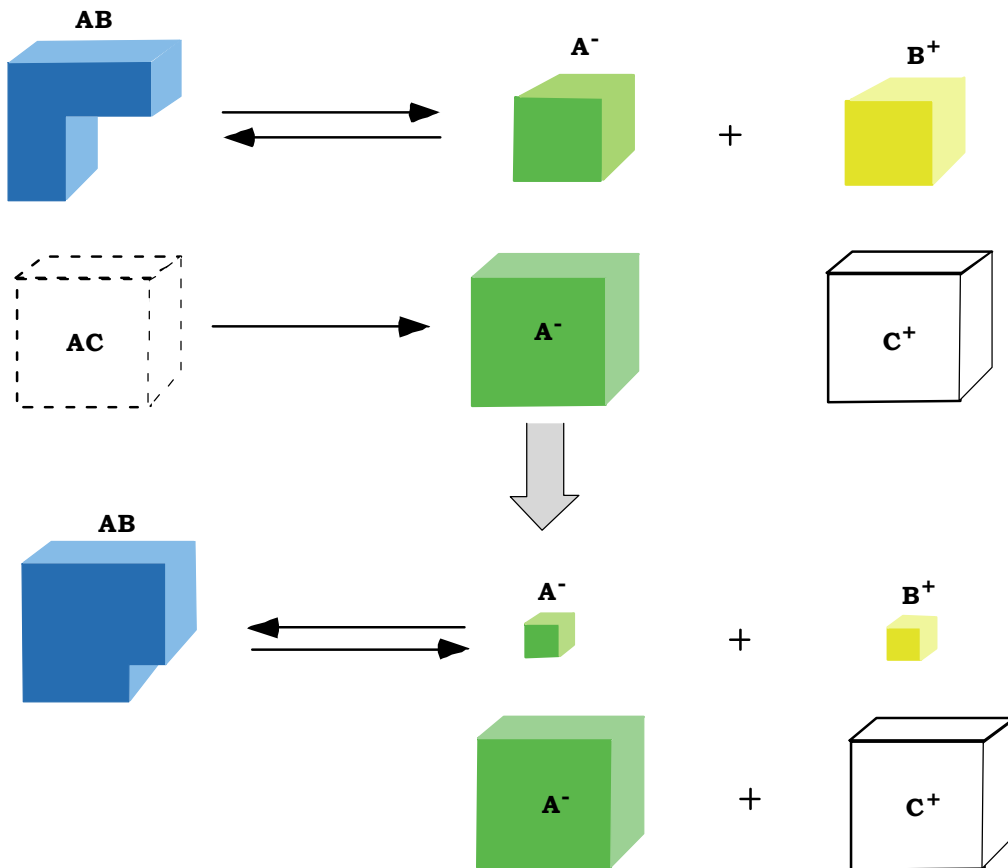
Al añadir el electrolito fuerte AC se produce una alteración del equilibrio como consecuencia de lo cual se produce una disminución de la disociación del débil, como se muestra en el esquema.

Antes de la adición de AC, se cumple que,

$$K = \frac{[A^-][B^+]}{[AB]}$$

y después de añadir AC,

$$K = \frac{[A^-] + [A^-]_{\text{añadido}}}{[AB]} [B^+]$$



Para que la relación se mantenga, (K tiene el mismo valor mientras no cambie la temperatura), es necesario que aumente $[AB]$, lo cual implica un desplazamiento hacia la izquierda del equilibrio correspondiente al electrolito débil.

2. Iones no comunes

Para un electrolito débil AB se cumple que,

$$AB \leftrightarrow A^- + B^+ \quad K = \frac{\alpha_{A^-} \cdot \alpha_{B^+}}{AB} = \frac{|A^-| |B^+|}{[AB]} \quad [1.8.]$$

Cuando se opera en un medio en el que la fuerza iónica no es cero, como sucede al añadir un electrolito fuerte, CD , es necesario utilizar actividades, de forma que,

$$K = \frac{|A^-| \gamma_{A^-} \cdot |B^+| \gamma_{B^+}}{[AB] \gamma_{AB}} = \frac{|A^-| \gamma_{A^-} \cdot |B^+| \gamma_{B^+}}{[AB]} (\gamma_{AB} = 1) \quad [1.9.]$$

siendo γ los correspondientes coeficientes de actividad. Dado que K es constante, y como para concentraciones algo elevadas los coeficientes de actividad son números inferiores a la unidad, el denominador de la ecuación [1.9] tiene que ser menor que el de la [1.8]. En consecuencia, en este caso se produce un incremento en la disociación del electrolito débil.

CARACTERÍSTICAS DE LAS REACCIONES ANALÍTICAS

El número de reacciones químicas es extraordinariamente grande, si bien, no todas son utilizables analíticamente. Los factores que regulan el que las reacciones tengan o no aplicación en análisis son fundamentalmente la **sensibilidad** y la **selectividad**.

La **sensibilidad** se refiere a la cantidad o concentración mínima de sustancia (analito) detectable o determinable por medio de un ensayo analítico. Puede cuantificarse mediante dos parámetros: límite de detección y concentración límite. El *límite de detección* es la cantidad mínima de sustancia detectable o determinable, y, en análisis cualitativo, suele expresarse en microgramos. Ahora bien, es evidente que no es lo mismo que la sustancia ocupe un volumen pequeño o uno grande. Así, no es lo mismo un ensayo cualitativo que detecte, por ejemplo, 1 μg de una determinada especie en 1 mL, que si revela la presencia de 1 μg en 1 litro. Evidentemente, el segundo ensayo es más sensible que el primero. Surge por ello el concepto de *concentración límite*, que se define por la cantidad mínima de analito apreciable o determinable por unidad de volumen.

Las reacciones más sensibles no siempre son las mejores, pues depende del tipo de sustancia a detectar (si se trata de análisis cualitativo), ya que no es lo mismo reconocer componentes mayoritarios que identificar trazas. Así, por ejemplo, sería absurdo intentar investigar hierro en un mineral por la reacción con α, α' dipiridilo, o cobre en una pirita con ácido rubeanhídrico, ya que su gran sensibilidad daría resultado positivo en la mayoría de los minerales, sean o no típicos de hierro o de cobre respectivamente.

La **selectividad**, por su parte, hace referencia al grado de interferencia de unas especies sobre la identificación o la determinación de otras. El caso más favorable de selectividad es aquel en el que ninguna otra sustancia interfiere en una reacción y ésta es completamente característica de la sustancia con la que reacciona; se dice entonces que la reacción es *específica*.

