

QUÍMICA ANALÍTICA GENERAL

VOLUMEN I



Queda prohibida, salvo excepción prevista en la ley, cualquier forma de reproducción, distribución, comunicación pública y transformación de esta obra sin contar con autorización de los titulares de la propiedad intelectual. La infracción de los

derechos mencionados puede ser constitutiva de delito contra la propiedad intelectual (arts. 270 y sigs. Código Penal). El Centro Español de Derechos Reprográficos (www.cedro.org) vela por el respeto de los citados derechos.

QUÍMICA ANALÍTICA GENERAL

VOLUMEN I

Equilibrios en disolución y métodos analíticos

Pedro Sánchez Batanero
M.^a Isabel Gómez del Río



EDITORIAL
SÍNTESIS

Consulte nuestra página web: www.sintesis.com
En ella encontrará el catálogo completo y comentado

Reservados todos los derechos. Está prohibido, bajo las sanciones penales y el resarcimiento civil previstos en las leyes, reproducir, registrar o transmitir esta publicación, íntegra o parcialmente, por cualquier sistema de recuperación y por cualquier medio, sea mecánico, electrónico, magnético, electroóptico, por fotocopia o por cualquier otro, sin la autorización previa por escrito de Editorial Síntesis, S. A.

© Pedro Sánchez Batanero
M.^a Isabel Gómez del Río

© EDITORIAL SÍNTESIS, S. A.
Vallehermoso, 34 - 28015 Madrid
Teléf.: 91 593 20 98
<http://www.sintesis.com>

Depósito Legal: M. 30.855-2006
ISBN: 84-9756-386-7

Impreso en España - Printed in Spain.

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN A LA QUÍMICA ANALÍTICA.....	13
1.1. Introducción	14
1.2. El proceso analítico	14
1.2.1. Definición del problema general y del problema analítico	16
1.2.2. Selección del procedimiento.....	18
1.2.3. Obtención de una muestra representativa.....	19
1.2.4. Preparación de las muestras para el análisis.....	19
1.2.5. Medidas y determinaciones analíticas	20
1.2.6. Evaluación de los datos.....	22
1.2.7. Conclusiones e informes.....	22
1.3. Método de validación	22
1.3.1. Importancia de las medidas analíticas y del método de validación	22
1.3.2. ¿Cuándo debe validarse un método?	23
1.3.3. ¿Quién debe validar el método?	23
1.3.4. Cómo decidir el grado de validación que se necesita.....	23
1.3.5. Utilización de los datos de validación para diseñar el control de calidad	23
1.3.6. Documentación de los métodos validados	23
1.3.7. Implicaciones de los datos de validación en el cálculo de los resultados y en el informe final	24
Bibliografía	24
2. EL EQUILIBRIO QUÍMICO EN DISOLUCIÓN ACUOSA	25
2.1. Introducción	26
2.2. Concepto termodinámico y cinético del equilibrio químico	26
2.2.1. Concepto termodinámico del equilibrio químico	26
2.2.2. Concepto cinético del equilibrio químico	28
2.2.3. Criterio termodinámico del sentido de una reacción química	29

2.3. Factores que influyen en el equilibrio químico	30
2.3.1. Cambios en la concentración	30
2.3.2. Cambios en la presión al variar el volumen	31
2.3.3. Cambios en la temperatura	31
2.3.4. Efecto de la presencia de catalizadores	32
2.4. Significado de la constante de equilibrio en Química Analítica	32
2.5. Tipos de equilibrios utilizados en Química Analítica	33
2.5.1. Equilibrios homogéneos	33
2.5.2. Equilibrio heterogéneo	34
Bibliografía	34
3. EL EQUILIBRIO ÁCIDO-BASE. ASPECTOS GENERALES	35
3.1. Introducción	36
3.1.1. Teoría de Lavoisier (1777)	36
3.1.2. Teoría de Arrhenius (1884)	36
3.1.3. Teoría del sistema disolvente de Franklin (1905)	36
3.1.4. Teoría de Brønsted-Lowry (1923)	37
3.1.5. Teoría electrónica de Lewis (1923)	37
3.1.6. Teoría del sistema del disolvente de Garman (1925)	37
3.1.7. Teoría de Usanovich (1939)	38
3.2. Equilibrios ácido-base en agua	38
3.3. Autoprotólisis del agua: concepto de pH	39
3.4. Fuerza de los ácidos y las bases	41
3.5. Cálculo del pH de sistemas ácido-base monopróticos	41
3.5.1. Ácidos y bases fuertes	41
3.5.2. Ácidos y bases débiles	46
3.5.3. Mezclas de ácidos y bases	51
3.6. Disoluciones reguladoras	58
3.6.1. Ácidos o bases fuertes moderadamente concentrados	58
3.6.2. Mezclas de ácido débil y su base conjugada	59
3.7. Cálculo del pH de sistemas ácido-base polipróticos	60
3.7.1. Ácidos polipróticos	60
3.7.2. Sales anfóteras	61
3.7.3. Sales no protonadas	62
3.7.4. Disoluciones reguladoras	63
Bibliografía	64
4. REPRESENTACIÓN LOGARÍTMICA DE UN SISTEMA ÁCIDO-BASE	65
4.1. Introducción	66
4.2. Representación logarítmica de un sistema ácido-base monoprótico	66
4.2.1. Trazado rápido del diagrama	68
4.2.2. Cálculo del pH a partir del diagrama logarítmico	69
4.3. Representación logarítmica de un sistema ácido-base poliprótico	76
Bibliografía	82

5. FUNDAMENTOS DEL ANÁLISIS VOLUMÉTRICO	83
5.1. Introducción	84
5.2. Generalidades de las valoraciones volumétricas	84
5.3. Reacciones químicas volumétricas. Requisitos fundamentales	86
5.4. Clases de valoraciones volumétricas	86
5.5. Cálculos en las volumetrías	87
5.6. Tipos generales de curvas de valoración	87
5.6.1. Valoraciones de cuatro términos	88
5.6.2. Valoraciones de tres términos	89
5.6.3. Valoraciones de dos términos	91
5.7. Errores debidos a la no cuantitatividad de la reacción de valoración	93
5.8. Detección del punto final de una valoración	93
5.9. Determinación gráfica del punto final de una valoración	95
Bibliografía	96
6. VALORACIONES ÁCIDO-BASE I. PRINCIPIOS BÁSICOS	97
6.1. Introducción	98
6.2. Tipos de valoraciones ácido-base	98
6.2.1. Valoración de ácido fuerte con base fuerte	98
6.2.2. Valoración de ácido débil con base fuerte	99
6.2.3. Valoración de base débil con ácido fuerte	101
6.2.4. Valoración de base débil con ácido débil	102
6.2.5. Valoración de mezclas de ácidos con bases fuertes y viceversa	104
6.2.6. Valoración de un ácido poliprótico	106
6.3. Obtención de una curva de valoración a partir del correspondiente diagrama logarítmico	107
6.4. Utilización de una hoja de cálculo para el estudio de las curvas de valoración	110
6.4.1. Valoración de un ácido débil con una base fuerte	111
6.4.2. Valoración de un ácido débil con una base débil	114
6.5. Indicadores ácido-base	116
6.5.1. Elección del indicador	117
Bibliografía	121
7. VOLUMETRÍAS ÁCIDO-BASE. II. APLICACIONES ANALÍTICAS	123
7.1. Introducción	124
7.2. Disoluciones patrón ácido-base	124
7.2.1. Disoluciones patrón ácidas	124
7.2.2. Disoluciones patrón básicas	124
7.3. Aplicaciones analíticas más importantes de las valoraciones ácido-base	126
7.3.1. Análisis elemental	126
7.3.2. Determinación de sustancias inorgánicas	127
7.3.3. Determinación de grupos funcionales orgánicos	130
Bibliografía	131

8. REACCIONES DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS. GENERALIDADES	133
8.1. Introducción	134
8.2. Capacidad de los metales para formar complejos	136
8.2.1. Cationes con configuración electrónica de gases nobles	136
8.2.2. Cationes con subcapas “d” completas (18 electrones).....	137
8.2.3. Cationes de elementos de transición con subcapas “d” incompletas	137
8.3. Complejos mononucleares y polinucleares	137
8.4. Equilibrios de formación de complejos: constantes de equilibrio	138
8.5. Anfolitos complejos. Dismutación	143
8.6. Diagramas logarítmicos de concentración	144
8.7. Aplicaciones analíticas de las reacciones de formación de complejos	153
Bibliografía	154
9. VALORACIONES DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS CON LIGANDOS MONODENTADOS.....	155
9.1. Introducción	156
9.2. Argentimetrías	156
9.2.1. Método de Liebig	156
9.2.2. Modificación de Denigès	158
9.3. Mercurimetrías	159
9.3.1. Determinación de cloruro	159
9.3.2. Determinación de yoduro	160
9.3.3. Determinación de tiocianato	160
9.3.4. Determinación de cianuro	160
9.4. Otros tipos de volumetrías de formación de complejos	163
9.4.1. Determinación de Ni(II) con CN^-	163
9.4.2. Determinación de Cu(II) con CN^-	165
9.4.3. Determinación de F^- con Al^{3+}	165
Bibliografía	165
10. EQUILIBRIOS COMPETITIVOS DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS. CONSTANTES CONDICIONALES.....	167
10.1. Introducción	168
10.2. Constantes condicionales	168
10.2.1. Cálculo de las constantes condicionales	169
10.2.2. Influencia de la acidez del medio en los equilibrios de formación de complejos	171
10.3. Enmascaramiento de las reacciones de formación de complejos	175
10.4. Aplicaciones analíticas del enmascaramiento	183
Bibliografía	184

11. VOLUMETRÍAS DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS CON LIGANDOS POLIDENTADOS. COMPLEXOMETRÍAS	185
11.1. Introducción	186
11.2. Curvas de valoración complexométricas	186
11.3. Error en las valoraciones complexométricas	189
11.4. Detección del punto final en las valoraciones complexométricas	193
11.4.1. Empleo de indicadores metalocrómicos de forma directa	194
11.4.2. Empleo de indicadores metalocrómicos de forma indirecta	197
11.5. Diferentes tipos de valoraciones complexométricas	198
11.5.1. Valoraciones complexométricas directas	198
11.5.2. Valoraciones complexométricas simultáneas	199
Bibliografía	202
12. EQUILIBRIOS DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN. GENERALIDADES.....	203
12.1. Introducción	204
12.2. Reacción electroquímica. Células electroquímicas	204
12.3. Potenciales de electrodo	207
12.4. Potenciales normales	208
12.5. Constante de equilibrio de una reacción redox	213
12.6. Potencial de equilibrio de una disolución que contiene dos pares redox en proporciones estequiométricas	216
12.7. Anfolitos. Dismutación	220
12.8. Disoluciones reguladoras o tampones redox	223
12.9. Representación logarítmica de un sistema redox: $\log C_i = f(E)$	224
12.10. Intervención de los sistemas redox del disolvente	229
Bibliografía	230
13. EQUILIBRIOS COMPETITIVOS DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN	231
13.1. Introducción	232
13.2. Influencia de la acidez del medio en los equilibrios redox	232
13.3. Influencia de la formación de complejos en los equilibrios redox	236
13.4. Dismutación redox debida al pH del medio	242
13.5. Dismutación redox por formación de complejos	243
Bibliografía	245
14. VALORACIONES VOLUMÉTRICAS REDOX. PRINCIPIOS BÁSICOS	247
14.1. Introducción	248
14.2. Condiciones que deben cumplir los potenciales de los sistemas redox para obtener una determinada precisión en el punto de equivalencia	256
14.3. Indicadores de oxidación-reducción	258
14.3.1. Indicadores redox generales	258
14.3.2. Indicadores redox específicos	259

14.4. Utilización de diagramas logarítmicos y de una hoja de cálculo para el estudio de las curvas de valoración de oxidación-reducción	260
14.4.1. Diagramas logarítmicos	260
14.4.2. Hoja de cálculo	263
Bibliografía	264
15. REDUCCIONES Y OXIDACIONES QUÍMICAS PREVIAS.....	267
15.1. Introducción	268
15.2. Reducciones previas. Reactivos reductores	268
15.2.1. Reactivos reductores gaseosos	268
15.2.2. Disoluciones salinas	270
15.2.3. Metales reductores	270
15.2.4. Amalgamas líquidas de diferentes metales	272
15.3. Oxidaciones previas. Reactivos oxidantes	273
15.3.1. Ácido perclórico	273
15.3.2. Piro sulfato potásico	273
15.3.3. Bismutato sódico	273
15.3.4. Peryodatos	273
15.3.5. Oxidantes en disolución	274
15.3.6. Oxidantes gaseosos	274
Bibliografía	274
16. VALORACIONES DE ÓXIDO-REDUCCIÓN. PERMANGANIMETRÍAS, DICROMATOMETRÍAS Y OTROS OXIDANTES.....	275
16.1. Introducción	276
16.2. Influencia de la acidez en el comportamiento de los sistemas redox	276
16.3. Empleo de permanganato potásico como reactivo oxidante	277
16.3.1. Aplicaciones	279
16.4. Empleo de dicromato potásico como reactivo oxidante	281
16.4.1. Aplicaciones	281
16.5. Otros oxidantes	282
16.5.1. Empleo de Ce(IV)	282
16.5.2. Empleo de bromato potásico	282
Bibliografía	283
17. VALORACIONES REDOX CON EMPLEO DEL YODO.....	285
17.1. Introducción	286
17.1.1. Valoraciones directas (yodimetrías)	286
17.1.2. Valoraciones indirectas (yodometrías)	286
17.2. Influencia del medio en las valoraciones en donde interviene el yodo	287
17.3. Indicadores que se utilizan en las valoraciones con yodo	288
17.4. Preparación y normalización de las disoluciones patrón	288
17.4.1. Empleo del yodo	288

17.4.2. Normalización de la disolución de yodo	289
17.4.3. Normalización de la disolución de tiosulfato sódico	289
17.5. Aplicaciones analíticas	290
17.5.1. Métodos directos o yodimetrías	290
17.5.2. Métodos indirectos o yodometrías	291
Bibliografía	295
18. VOLUMETRÍAS DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN. REDUCTIMETRÍAS.....	297
18.1. Introducción	298
18.2. Valoraciones con sales mercuriosas o mercuriosometrías	298
18.3. Valoración con sales titanosas o titanometrías	301
18.4. Valoración con sales cromosas o cromometrías	302
18.5. Valoraciones con sales vanadasas o vanadosometrías	302
18.6. Otras valoraciones reductimétricas	303
18.6.1. Valoraciones redox con Fe(II)	303
18.6.2. Valoraciones redox con ácido ascórbico	304
18.6.3. Valoraciones redox con hidroquinona	304
Bibliografía	305
19. METODOS VOLUMÉTRICOS DE DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS.....	307
19.1. Introducción	308
19.2. Métodos basados en la saponificación de ésteres	308
19.2.1. Índice de acidez de las grasas	309
19.2.2. Índice de saponificación	309
19.2.3. Índice de éster	310
19.3. Métodos basados en reacciones de adición	310
19.3.1. Adición de bisulfito al grupo carbonilo	310
19.3.2. Adición de compuestos halogenados	311
19.4. Métodos basados en reacciones de sustitución	311
19.4.1. Bromación de fenoles	312
19.4.2. Bromación de oxina	313
19.5. Métodos basados en procesos redox	313
19.5.1. La reacción es reversible	313
19.5.2. La reacción no es reversible	313
19.5.3. Procesos que conducen a la oxidación completa del compuesto orgánico a CO ₂ y a H ₂ O	314
19.5.4. Aplicación analítica: determinación de glicerina	314
19.6. Otros métodos	315
19.6.1. Determinación de halógenos en compuestos orgánicos	315
19.6.2. Determinación de grupos funcionales mediante el reactivo de Karl-Fischer	315
Bibliografía	317

20. REACCIONES QUÍMICAS EN MEDIOS NO ACUOSOS	319
20.1. Introducción	320
20.2. Clasificación de los disolventes	320
20.2.1. Disolventes disociantes	320
20.2.2. Disolventes poco disociantes	320
20.2.3. Disolventes con constante dieléctrica intermedia	320
20.2.4. Disolventes ionizados	320
20.3. Estudio de las reacciones ácido-base en disolventes disociantes o con constante dieléctrica intermedia	321
20.3.1. Definición de ácido fuerte y ácido débil	322
20.3.2. Definición de base fuerte y base débil	322
20.3.3. Definición de pH	323
20.3.4. Propiedades anfóteras del disolvente: producto iónico	234
20.3.5. Constantes características de las parejas ácido-base	324
20.3.6. Escala de acidez o de pB en un disolvente SH	325
20.3.7. Escala de basicidad o de pBH ⁺ en un disolvente SH	327
20.4. Valoraciones ácido-base en disolventes no acuosos	328
20.4.1. Valoración ácido-base en metanol	328
20.4.2. Valoración ácido-base en ácido fórmico	331
Bibliografía	332
ÍNDICE ALFABÉTICO	333