



# QUIMICA ANALITICA I

## DOCUMENTO DE APOYO

### Capitulo I. Formación de disoluciones acuosas.

#### *Introducción*

1.1	Interacciones soluto-disolvente	3
1.2	Interacciones soluto-soluto	8
1.3	Procesos de disolución en la formación de disoluciones	9
1.4	Procesos de reacción al equilibrio	10
1.5	Forma de expresar la concentración de las disoluciones	12
1.6	Formación de disoluciones subaturadas, saturadas y sobresaturadas. Clasificación de las disoluciones.	20

---

## ***Introducción***

Las reacciones químicas pueden llevarse a cabo en tres medios de reacción:

- a) en fase gaseosa
- b) en fase líquida
- c) en fase sólida

Las reacciones químicas en fase gaseosa por razones de operatividad son difíciles de estudiar. Las reacciones en fase líquida y en particular las reacciones en disolución han sido estudiadas desde fines del siglo pasado con gran intensidad lo cual ha permitido generar modelos de estudio poderosos basados en las propiedades termodinámicas de las disoluciones líquidas a temperatura ambiente e inclusive a temperaturas elevadas como en el caso de las sales fundidas. Las reacciones en estado sólido si bien son conocidas desde hace mucho tiempo actualmente han cobrado gran interés debido a la aparición de nuevos materiales cerámicos.

En esta obra se estudian los modelos básicos para el estudio científico de las reacciones químicas en disolución. Tal estudio está comprometido con tres características del conocimiento científico:

- a) generalización de las reacciones
- b) predicción de las reacciones
- c) control de las reacciones

La Química Analítica estudia por tanto el conjunto de reacciones químicas que ocurren en un medio de reacción definido, por medio de modelos basados en los principios generales termodinámicos y cinéticos para predecir las reacciones químicas en cuanto a orden y extensión. Tal predicción se verifica experimentalmente al establecer la reproducibilidad de las reacciones. A su vez tal reproducibilidad garantiza la posibilidad de controlar las reacciones en cuanto a su precisión y exactitud.

Las reacciones químicas estudiadas analíticamente permiten establecer una serie de técnicas operatorias para definir la composición cualitativa y cuantitativa de un sistema dado. Al conjunto de técnicas operatorias derivadas de un estudio analítico del fenómeno en estudio se le denomina Análisis Químico.

En los capítulos siguientes se tratan los principios para el estudio de un conjunto de reacciones químicas, las reacciones en disolución y en las interfases, de manera analítica así como algunas aplicaciones al diseño de operaciones químicas usadas en análisis químico cuantitativo.

### 1.1 Interacciones soluto-disolvente

#### Definición de disolución.

Una disolución es una mezcla de  $n$  componentes  $x$  tal que:

$$x_o \gg \sum_i^n x_n$$

es decir un componente de la mezcla,  $x_a$ , está en mucho mayor proporción con respecto al total del resto de componentes. El componente  $x_o$  se denomina *disolvente* y el resto,  $x_i$ , se denominan solutos. Un tipo de disoluciones esta formado por un disolvente líquido y solutos sólidos. El disolvente mas común es el agua a temperatura ambiente.

Por supuesto la posibilidad de formación de disoluciones es amplia. Si se emplean mezclas de líquidos, por ejemplo H<sub>2</sub>O y etanol en proporción 1:1, éstas constituyen el disolvente en cuanto que constituyen los componentes mayores en la mezcla:

$$(x_o + x_i) \gg \sum_i^n x_n$$

Es posible formar disoluciones de solutos líquidos en disolventes líquidos, solutos sólidos en disolventes sólidos, solutos gaseosos en disolventes gaseosos, etc.

Las reactividad química de los solutos depende en gran medida de la forma en que se encuentran disueltos en un disolvente dado. En efecto las *interacciones soluto-disolvente* determinan la forma en que los solutos interaccionan para generar especies químicas nuevas.

#### Tipos de interacción soluto-disolvente.

Al entrar en contacto el soluto y el disolvente ocurren el fenómeno conocido como *solvatación*. Las moléculas de disolvente rodean al soluto en un número de moléculas de solvatación. Las moléculas de disolvente que rodean al soluto forman la capa de solvatación. En general dicha capa de solvatación esta formada por un número determinado de moléculas. En el caso del agua el número de solvatación es aproximadamente de 8.

Tres características del disolvente determinan la forma de interacción de éste con los solutos:

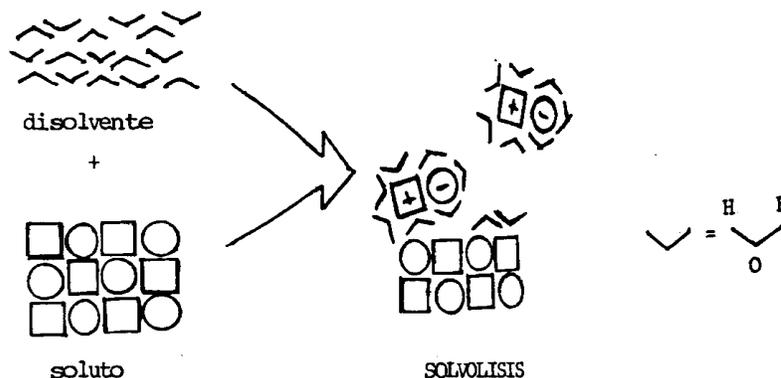
- a) su momento dipolar
- b) su constante dieléctrica
- c) su capacidad coordinante

#### En cuanto a su momento dipolar:

Muchos disolventes por su estructura estan constituidos por moléculas polares (agua, amoniaco, aminas, alcoholes, acidos, etc). En el caso del agua la elevada electronegatividad del oxígeno provoca que la unión O-H polarice a la molécula la cual presente un momento dipolar permanente de  $6.2 \times 10^{-30}$  Cm (o 1.85 debye) relativamente elevado. El etanol, CH CH OH presenta un momento dipolar de  $6.1 \times 10^{-30}$  Cm . Dichos disolventes provocan interacciones *ión-dipolo* si los solutos son

iónicos, interacciones *dipolo-dipolo*, menos fuertes, si los solutos son polares, e interacciones *dipolo inducido* si el soluto es en algún grado polarizable.

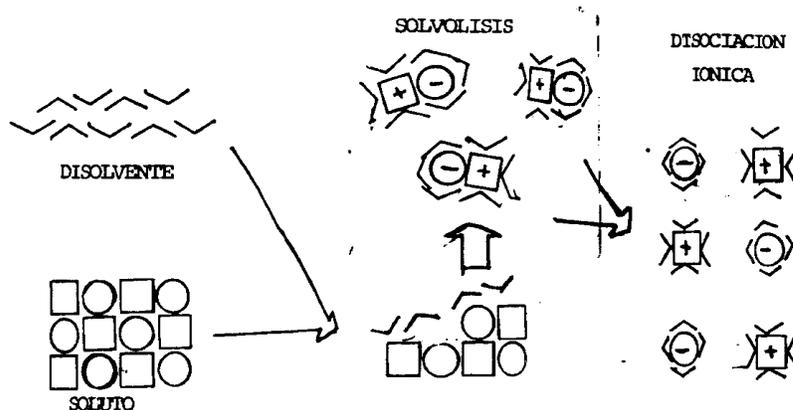
Los disolventes con alto momento dipolar promueven la formación de solutos en forma ionizada como se muestra en la siguiente figura:



*En cuanto a su constante dieléctrica:*

Los disolventes como el agua son moleculares, es decir se encuentran prácticamente no ionizados y su conductividad eléctrica es en general baja. Los disolventes capaces de mantener solvatados solutos en forma iónica una distancia considerable como para que dichos iones se encuentren como entidades francamente separadas son aquellos que tienen una *capacidad dieléctrica elevada*. Se les denominan *disolventes disociantes*. En particular el agua presenta una constante dieléctrica de las más elevadas,  $\epsilon = 78.5$ . El metanol ( $\epsilon = 32.6$ ), el acetonitrilo ( $\epsilon = 35.9$ ) son considerados también disolventes disociantes.

Los disolventes disociantes promueven la formación de solutos en forma de iones independientes como se muestra en la siguiente figura:



*En cuanto a su capacidad coordinante:*

Dependiendo de la estructura electrónica del disolvente éste puede formar enlaces de coordinación con los solutos. En el caso del agua es bien conocida su capacidad de formar puentes de hidrógeno con solutos que presentan en su estructura átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre:

*Extensión de las interacciones soluto-disolvente:*

Las propiedades estructurales del disolvente determinan el tipo de interacción soluto-disolvente. En cuanto a su extensión dicha interacción se presenta de dos formas:

- a) interacción total o irreversible
- b) interacción parcial o reversible

El tipo de extensión y el grado de ésta depende no solo de la estructura electrónica del soluto sino también de la cantidad de éste que entra en contacto con el soluto. En efecto hay una cantidad permitida que puede interaccionar con el disolvente.

*Permisividad en la formación de una disolución.*

Los solutos se encuentran en proporción muy baja con respecto al disolvente en consecuencia la cantidad de éstos no debe ser excesiva ya que de lo contrario pasaría a formar parte del disolvente. En apartados posteriores se indicará el límite de concentración conveniente a los solutos. Otra limitación la ofrece el soluto mismo ya que existe una cantidad limitada que puede solvatar y en consecuencia pasar a formar parte de la disolución. Si la cantidad de soluto que se pone en contacto con una determinada cantidad de disolvente es menor a la *cantidad máxima permitida* es evidente que todo el soluto podrá solvatar de lo contrario parte del soluto quedará excluido de la disolución y permanecerá en su forma original líquida, gaseosa o sólida. La cantidad máxima que puede *disolverse* es característica de cada especie química en un disolvente dado y depende fuertemente de la temperatura a la cual se forma la disolución.

Si se mantiene al soluto en contacto con la disolución formada se tiene un *sistema en medio heterogéneo* y las propiedades de la disolución dependen fuertemente de la presencia de las dos fases.

Si se separa al soluto no disuelto de la disolución formada se tiene un *sistema en medio homogéneo* y las propiedades de la disolución dependen solo de las interacciones de las especies que forman la disolución.

*Ecuaciones químicas en las interacciones soluto-disolvente:*

Tomando en cuenta solamente las interacciones *soluto-disolvente* los hechos que llevan a la formación de una disolución pueden representarse mediante ecuaciones químicas:

Si  $x_i < x_{\max}$  (solución en medio homogéneo):

a) disolventes polares poco disociantes e interacción total:



b) disolventes polares poco disociantes e interacción parcial:



c) disolventes polares muy disociantes e interacción total:

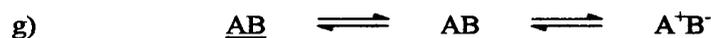


d) disolventes polares muy disociantes e interacción parcial:



En todos los casos anteriores  $\underline{AB}$  representa a un soluto de naturaleza iónica por lo que puede formar especies iónicas si el disolvente lo promueve. Por otro lado como se ha indicado la cantidad de  $\underline{AB}$  esta por debajo de la cantidad máxima permitida por lo que todo se disuelve.

Si  $x_i > x_{\max}$  y no se separan las fases pueden ocurrir los siguientes fenómenos:



Los fenómenos anteriores dependen del grado de polarización del disolvente y de la extensión de la interacción de éste con el soluto.

*Nomenclatura de las interacciones:*

La especie química  $A^+B^-$  se denomina *par iónico* y su formación se denomina *solvolisis*.

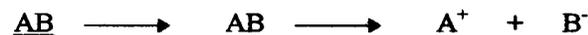
La reacción de formación de  $A^+$  y  $B^-$  se denomina *disociación iónica*.

*Caso del agua.*

El agua al ser un disolvente polar muy disociante provoca disociación total de los solutos iónicos. En consecuencia en agua los posibles reacciones en la formación de una disolución son:

si  $x_i < x_{\max}$ :

a) disolución total y disociación iónica total:



b) disolución total y disociación iónica parcial:



c) disolución parcial y disociación iónica total:

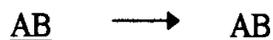


d) disolución parcial y disociación iónica parcial:

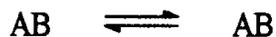


Por supuesto si el soluto AB es de naturaleza no iónica la formación de la disolución puede ocurrir sin formar iones en solución:

e) disolución total por solvatación molecular:



f) disolución parcial por solvatación molecular:



**RESUMEN:**

En agua las posibles reacciones en la formación de una disolución se resumen en la tabla

1.1.A:

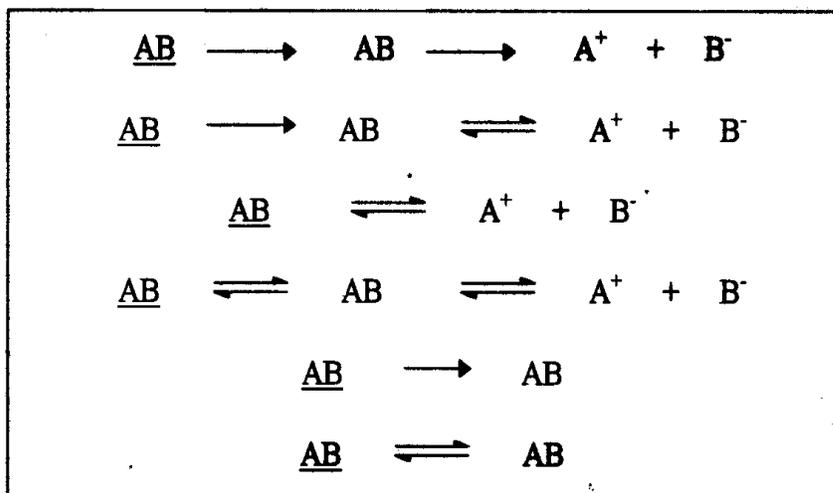


Tabla 1.1 A.

### 1.2 Interacciones soluto-soluto.

#### *Tipos de interacción soluto-soluto.*

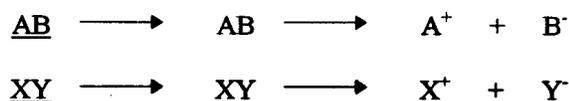
Cuando se forma una disolución ocurren posteriores interacciones de las especies químicas provenientes de los solutos disueltos. Las interacciones son de dos tipos:

- a) *interacciones fisicoquímicas*
- b) *interacciones químicas*

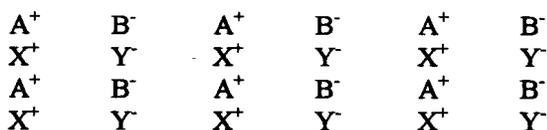
#### *Interacciones fisicoquímicas.*

En una disolución multicomponente las especies que se generan al disolver los n solutos ya sea en forma molecular o iónica requieren un cierto número de moléculas de disolvente para formar sus respectivas esferas de solvatación. Las especies solvatadas ocupan un lugar determinado unas con respecto a las otras.

Para ilustrar lo anterior puede tomarse como ejemplo una disolución acuosa bicomponente la cual se forma por disolución total y posterior disociación iónica de los dos componentes:



Las especies  $A^+$ ,  $B^-$ ,  $X^+$ ,  $Y^-$  en disolución se encuentran como iones solvatados y como tales ocupan un lugar dentro de la disolución equilibrando la fuerzas de repulsión y atracción entre estos iones. Las moléculas de agua de solvatación y el radio iónico de cada especie determinan la distancia entre los iones en solución. Puede pensarse en un arreglo por unidad de volumen del tipo:



etc.

La posición de los iones solvatados en dicha disolución está determinada entonces por las *interacciones soluto-soluto* que en este ejemplo son de tipo eléctrico. Entre especies no solvatadas las interacciones pueden ser del tipo dipolo-inducido o polarización molecular.

La fuerza de las interacciones depende del radio iónico solvatado, del radio molecular y de la concentración de los solutos.

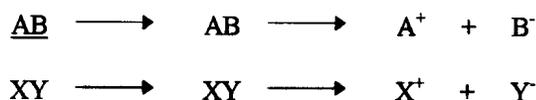
Las interacciones entre especies puede ser determinante en el estado de equilibrio de una disolución multicomponente. Un ejemplo extremo lo constituyen las disoluciones de macromoléculas (polímeros orgánicos o biológicos como las proteínas) en medios salinos acuosos. Una macromolécula generalmente tiene pocas moléculas de solvatación y si se disuelve junto a una sal totalmente ionizada en gran concentración ésta compite con las moléculas de disolvente y pueden provocar una “desolvatación” de la macromolécula provocando que deje de estar disuelta y precipite. Tal precipitación es pues un ejemplo de las *interacciones soluto-soluto fisicoquímica* ya que el precipitado que se forma no es producto de reacción química alguna.

*Interacciones químicas.*

El otro tipo de interacción que puede ocurrir entre las especies, moléculas o iones, en disolución son las reacciones químicas propiamente dichas.

En efecto al disolver dos o mas solutos los productos de la disolución reaccionan en alguna extensión, esto es, pueden transformarse en su totalidad o solamente en algún porcentaje. Para ilustrar lo anterior se puede plantear el ejemplo hipotético siguiente:

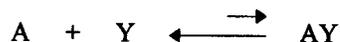
se mezclan AB y XY en agua, ambos se disuelven y se disocian ionicamente totalmente:



las ecuaciones anteriores representan *las reacciones de disolución* y están sujetas a las *interacciones fisicoquímicas* ya tratadas. Si además de tales reacciones ocurren *interacciones químicas* entonces en disolución se generan nuevas especies, por ejemplo si  $A^+$  y  $Y^-$  forman una especie química nueva  $AY$  reaccionando totalmente en disolución tendríamos una nueva reacción que sigue a las de disolución:



Por supuesto la reacción química anterior puede no ser total sino solo ocurrir muy poco:



de tal manera que prácticamente todo queda en forma de  $A^+$  y  $Y^-$  sin embargo el porcentaje de  $AY$  formado puede no ser despreciable y tiene que tomarse en cuenta para definir el estado final de la disolución formada.

Evidentemente las posibles interacciones químicas al disolver solutos requieren de información previa disponible en la literatura o bien su verificación experimental.

*Disoluciones formadas.*

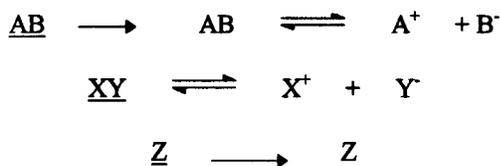
Una vez formadas las disoluciones las especies químicas que se generan por las reacciones de disolución y por las reacciones químicas están sujetas a las *interacciones fisicoquímicas*.

**1.3 Procesos de disolución en la formación de disoluciones acuosas.**

Por lo tratado en los apartados anteriores las interacciones soluto-disolvente se representan por las reacciones de disolución y son los primeros hechos que ocurren en la formación de una disolución.

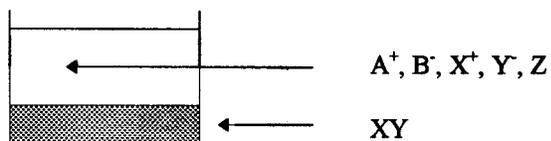
En agua como ya se ha mencionado las reacciones que conforman los *procesos de disolución* son las enumeradas en la tabla 1.1.A. Ocurren tantas reacciones de disolución como solutos formen la disolución.

Por ejemplo si se forma una disolución compuesta por la disolución de tres solutos  $AB$ ,  $XY$  y  $Z$  de tal suerte que el compuesto  $AB$  se disuelve según la reacción (2),  $XY$  se disuelve según la reacción (3) y  $Z$  según la reacción (5) entonces solo desde el punto de las reacciones de disolución (sin considerar posibles reacciones químicas posteriores) el *proceso de disolución* es:



Es decir AB se disuelve totalmente de manera molecular y se disocia parcialmente una vez disuelto, XY se disuelve parcialmente de manera iónica y Z se disuelve totalmente en forma molecular.

Al equilibrio la composición de la disolución formada en este ejemplo es:

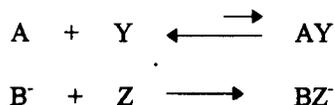


En disolución no hay reacciones químicas posteriores.

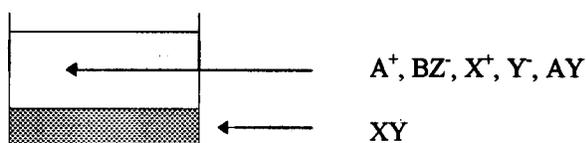
#### 1.4 Procesos de reacción al equilibrio.

Después de que ocurren las reacciones de disolución pueden ocurrir interacciones químicas entre los solutos además por supuesto de las interacciones fisicoquímicas.

Las reacciones al equilibrio suceden a las reacciones en disolución. Si se toma como ejemplo la disolución del inciso anterior y si se considera que pueden ocurrir ciertas interacciones entre los productos de las reacciones de disolución como por ejemplo:

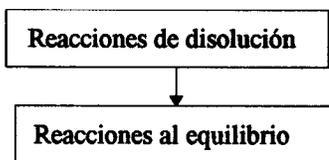


entonces la composición final de la disolución formada en este equilibrio queda:



es decir aparecen en la disolución dos especies que no se introdujeron a la disolución pero que se generan como consecuencia de la formación de la disolución.

En general los procesos en la formación de una disolución son:

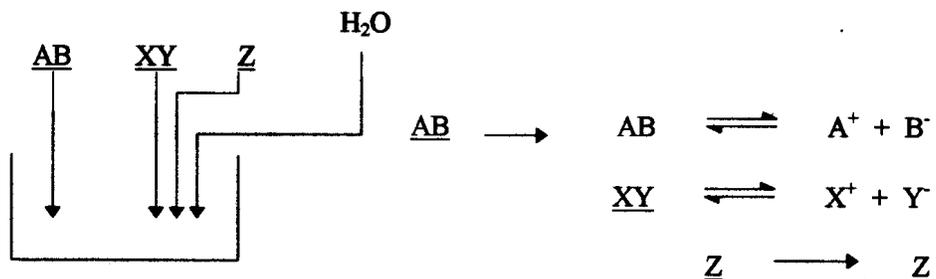


Por supuesto dependiendo de cada caso solo pueden ocurrir las reacciones de disolución. También las reacciones al equilibrio posteriores pueden ocurrir pero en una extensión tan baja que pueden considerarse despreciables.

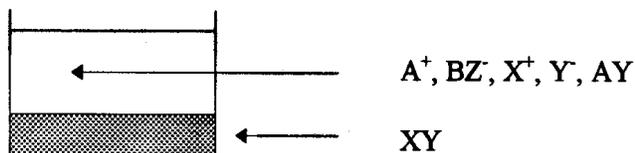
Por el contrario si se desea la formación de especies nuevas los solutos toman el papel de reactivos al formar la disolución.

Para el ejemplo propuesto la disolución se forma de acuerdo a los dos procesos de reacción siguientes:

*reacciones de disolución:*



*reacciones al equilibrio*



disolución formada al equilibrio

### 1.5 Formas de expresar la concentración de las disoluciones.

En los apartados anteriores se ha indicado de manera cualitativa los posibles hechos que ocurren al mezclar los solutos y el disolvente. Establecer el estado de la disolución depende en gran medida de los conocimientos sobre la estructura química de los solutos y del disolvente.

Una vez establecida la forma en que se disuelven los compuestos en un disolvente dado es necesario caracterizar a la disolución formada de manera cuantitativa. El primer paso para tal caracterización es definir la *concentración* de los solutos en la disolución.

#### Fracción molar.

La concentración de los solutos es una medida de la abundancia relativa de estos componentes en la mezcla por lo que la primera forma de expresar la concentración de los solutos es la fracción molar de estos. Para el *i*-ésimo componente:

$$\Phi_i = \frac{x_i}{x_0 + \sum_i^n x_i}$$

donde  $x_0$  es la cantidad en mol del disolvente y  $x_i$  es la cantidad en mol del soluto *i*-ésimo.

Para ilustrar el significado de la fracción mol como una medida de la concentración o abundancia relativa de los solutos en una disolución se considera a modo de ejemplo el cálculo de la abundancia relativa de los componentes de una disolución formada por la mezcla de NaCl, KCl y  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en agua en las siguientes cantidades:

58.44 mg de NaCl + 74.55 mg de KCl + 219.08 mg de  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  mezclado con agua cuanto baste para (c.b.p.) 1000 ml de agua.

#### Resolución:

Las cantidades de milimol de cada componente son:

$$x_{\text{NaCl}} = \frac{58.44 \text{ mg}}{58.44 \text{ mg / mmol}} = 1 \text{ mmol} = 10^{-3} \text{ mol}$$

$$x_{\text{KCl}} = 1 \text{ mmol}; \quad x_{\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ mmol};$$

el cálculo de la cantidad en mol de agua considera que el volumen de agua empleado es 1000 ml (despreciando el volumen que ocupan las sales) y que la densidad del agua es aproximadamente igual a 1 g/ml:

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1000 \text{ g}}{18 \text{ g / mol}} = 55.55 \text{ mol} = 55.55 \times 10^3 \text{ mmol}$$

se puede observar que la cantidad de agua es mucho mayor a la suma de la cantidad de solutos lo que corrobora su carácter de disolvente. La fracción mol de cada componente es:

$$x_{\text{total}} = 3 \text{ mmol de solutos} + 55550 \text{ mmol de disolvente} = 55553 \text{ mmol}$$

$$\Phi_{NaCl} = (1 / 55553) = 1.8 \times 10^{-5} = \Phi_{KCl} = \Phi_{CaCl_2 \cdot 6H_2O}$$

$$\Phi_{H_2O} = (55550 / 55553) = 0.999995$$

La abundancia relativa de cada componente es una medida de su concentración relativa:

$$\Phi_{H_2O} \% = 99.9995; \quad \Phi_{CaCl_2 \cdot 6H_2O} = 0.999995$$

Se corrobora que el disolvente representa la mayor proporción de la mezcla.

Expresar la concentración en fracción mol no es conveniente desde el punto de vista operativo ya que no se reflejan con claridad las variaciones de los solutos, en general diluidos, durante una reacción química. Por otro lado no es fácil relacionar la cantidad de masa con respecto a los volúmenes de disolución lo cual hace poco claro el manejo de las cantidades de masa de los solutos ya que experimentalmente se manejan volúmenes de disolución para dosificar la cantidad de materia disuelta.

#### *Concentración formal.*

Esta forma de expresar la concentración de los solutos en las disoluciones es muy útil ya que es una forma de indicar el *origen de la disolución* sin tomar en cuenta los procesos de disolución.

La formalidad expresa la cantidad en mol del compuesto original según su fórmula por cada litro de disolución final. A esta cantidad también se le denomina *peso formular gramo, p.f.g.*

En el ejemplo del inciso anterior las concentraciones formales son:

Se disuelve 0.001 mol de NaCl, es decir, 0.001 pfg y se lleva a un litro de disolución final por lo tanto la formalidad de este compuesto es:

$$F_{NaCl} = \frac{0.001 \text{ pfg}}{1L} = 0.001 \text{ pfg} / L = 0.001F$$

de manera análoga para los otros dos compuestos disueltos:

$$F_{KCl} = 0.001F; \quad F_{CaCl_2 \cdot 6H_2O} = 0.001F$$

Se puede observar que la expresión de la formalidad indica tanto la fórmula de los compuestos usados como la cantidad en mol de dicho compuesto por litro de disolución. Evidentemente para una disolución cualquiera se tienen tantas expresiones de formalidad como compuestos disueltos.

En disoluciones sencillas suele confundirse la *concentración formal* con la *concentración molar* lo cual es conveniente a condición de indicar que se está hablando de la cantidad en *mol del compuesto según su fórmula original*. Una alternativa entonces de expresar la formalidad es:

$$M_{NaCl} = (0.001 \text{ mol de NaCl} / 1L) = 0.001 \text{ mol/L} = 0.001M$$

$$M_{KCl} = 0.001M; \quad M_{CaCl_2 \cdot 6H_2O} = 0.001M$$

La alternativa anterior no es conveniente porque provoca interpretaciones incorrectas cuando se toman en cuenta *los procesos de disolución* porque se confunden las cantidades molares de las

especies disueltas en un volumen de disolución con las concentraciones molares de las especies presentes en un volumen de disolución *al equilibrio*.

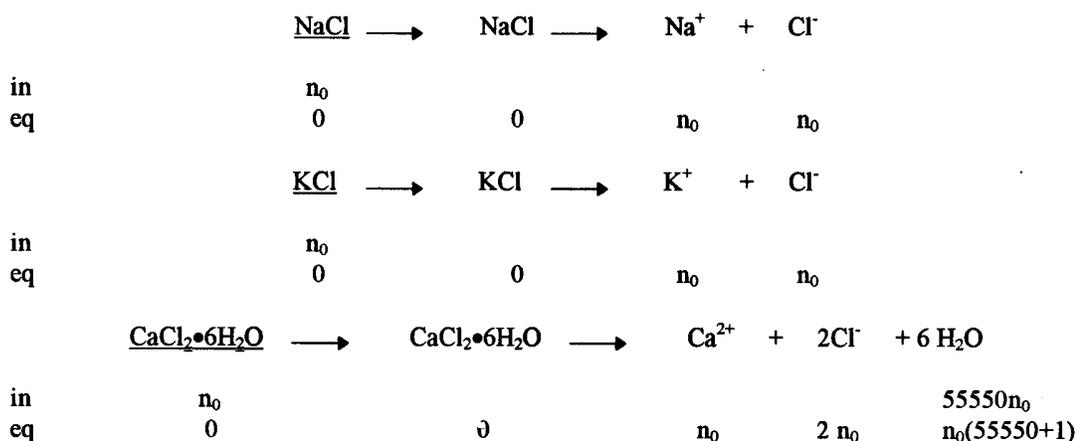
*Concentración molar.*

Esta forma de expresar la concentración de las disoluciones es la más conveniente para el estudio de las reacciones químicas en disolución. La molaridad expresa *la cantidad en mol de las especies presentes por litro de disolución*. Evidentemente para asignar la molaridad es necesario conocer la exactitud la composición final de la disolución y para ello deben tomarse en cuenta *los procesos de reacción* al formar la disolución.

Para el cálculo de las molaridades del ejemplo anterior es necesario tomar en cuenta las reacciones que ocurren al mezclar el NaCl, KCl y CaCl<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O:

*Procesos de reacción:*

Reacciones de disolución:



Para n<sub>0</sub> = 0.001 mol de cada compuesto.

La concentración molar de un i-ésimo componente se representa comúnmente por corchetes:

$$[x_i] = n_0 \text{ mol de } x_i / v_0 \text{ litros} = n_0 \text{ mol} / v_0 \text{ L} = n_0/v_0 \text{ M}$$

Para el ejemplo en estudio el volumen final de la disolución es V<sub>0</sub> = 1 L por lo que para calcular la molaridad de los componentes *efectivamente presentes* basta efectuar el cociente de la cantidad de mol del i-ésimo componente entre 1 litro:

$$[\text{NaCl}] = 0 \text{ mol} / 1 \text{ L} = 0 \text{ mol} / \text{L} = 0 \text{ M} = [\text{KCl}] = [\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$$

$$[\text{Na}^+] = 0.001 \text{ mol} / \text{L} = 0.001 \text{ mol} / \text{L} = 0.001 \text{ M}$$

$$[\text{K}^+] = 0.001 \text{ M}; \quad [\text{Ca}^{2+}] = 0.001 \text{ M}; \quad [\text{Cl}^-] = 0.004 \text{ M};$$

Cabe hacer notar que la concentración molar del ión cloruro viene dada por la suma de las cantidades de mol provenientes de las tres sales disueltas. En el caso del ión Na<sup>+</sup>, por ejemplo, su molaridad y la formalidad de la sal que lo genera coinciden numericamente.

Este ejemplo ilustra claramente la diferencia entre la formalidad de los solutos y la molaridad de estos. En efecto la formalidad indica la cantidad de soluto que se disuelve es decir es una expresión que indica la operación de mezclar solutos y disolvente, la molaridad indica el estado que guarda una disolución, en cuanto a su composición, al equilibrio una vez disueltos los componentes. Tomando como ejemplo al NaCl se debe aseverar:

- 1) la formalidad del NaCl es 0.001F. Se asevera que se pesaron 0.001 pesos formula de NaCl y se disolvieron en un litro de disolución final.
- 2) la molaridad del NaCl es cero,  $[\text{NaCl}] = 0 \text{ M}$ . Se asevera que el NaCl al solvotarse se disocia *totalmente* y en consecuencia no es posible encontrar prácticamente nada de NaCl en este litro de disolución.

#### Concentración analítica.

En el ejemplo anterior es suficiente expresar la formalidad y la molaridad de las especies en la disolución ya que los procesos de reacción son totales y el cálculo de la cantidad de mol al equilibrio es inmediato ya que todo se encuentra ionizado.

Sin embargo en muchos casos los compuestos disueltos interaccionan químicamente y la cantidad de mol de cada especie requiere de cálculos al equilibrio para determinar la concentración de las especies. Sin embargo dado que la cantidad inicial o *total* de la especies no cambia independientemente de que se asocien entre ellas es conveniente definir la *concentración total o analítica* de las especies presentes en una disolución.

Para ilustrar el concepto de *concentración analítica* se toma como ejemplo la formación de la disolución tratada arriba más un componente más: 0.001 pfg de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ :

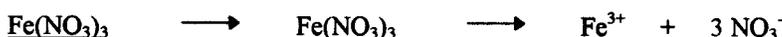
Este compuesto tiene en la disolución una formalidad igual a:

$$F_{\text{FeNO}_3} = 0.001F$$

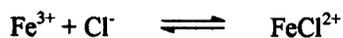
El nuevo componente en la disolución interacciona químicamente con los iones cloruro en disolución y además el ión Fe(III) también interacciona químicamente con el agua por lo que los procesos de reacción involucran reacciones al equilibrio posteriores a las reacciones de disolución:

#### Procesos de reacción:

##### Reacciones de disolución



##### Reacciones al equilibrio





NOTA: las interacciones del Fe(III) con el agua y los iones cloruro son múltiples. En este ejemplo solo se consideran dos reacciones para simplificar la ilustración.

La concentración molar de los iones  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , es 0.001M y del ión  $\text{NO}_3^-$  es 0.003 M ya que una vez disociadas las sales éstos iones no se unen químicamente. Sin embargo la cantidad de  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Cl}^-$  que quedan sin reaccionar así como la cantidad de  $\text{FeCl}^{2+}$  y  $\text{FeOH}^{2+}$  formados no se conocen sino hasta efectuar cálculos al equilibrio químico con información termodinámica adicional (constantes de equilibrio). Por lo tanto lo único que puede afirmarse es que independientemente cuánto Fe(III) queda libre y cuánto se une, la cantidad total de Fe(III) es 0.001 proveniente de los 0.001 pfg disueltos. Tal es el caso del ión cloruro ya que la cantidad total del  $\text{Cl}^-$  es 0.004 M proveniente de las tres sales que lo proporcionan en disolución:

$$[\text{Fe}^{3+}]_T = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeCl}^{2+}] + [\text{FeOH}^{2+}] = 0.001 \text{ M}$$

$$[\text{Fe}^{3+}]_T = x + y + z = 0.001 \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-]_T = [\text{Cl}^-] + [\text{FeCl}^{2+}] = 0.004 \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-]_T = a + y = 0.004 \text{ M}$$

Entonces la concentración analítica del ión férrico es  $[\text{Fe}^{3+}]_T = 0.001\text{M}$  pero la concentración molar del ión  $\text{Fe}^{3+}$  libre,  $[\text{Fe}^{3+}] = x$ , es una variable del sistema que requiere de cálculos posteriores. De manera análoga ocurre con el ión cloruro:  
 $[\text{Cl}^-]_T = 0.004\text{M}$  y  $[\text{Cl}^-] = a$ .

Puede decirse que la *concentración analítica* de una especie *i-ésima* en solución es la *suma de las concentraciones molares de las formas químicas en las que se encuentra dicha especie en solución*.

Por supuesto la concentración molar analítica puede coincidir con la concentración molar si la especie no reacciona con otras. Tal es el caso de los iones  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{NO}_3^-$  del ejemplo propuesto:

$$[\text{Na}^+]_T = [\text{Na}^+] = 0.001 \text{ M}; \quad [\text{K}^+]_T = [\text{K}^+] = 0.001 \text{ M};$$

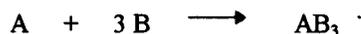
$$[\text{Ca}^{2+}]_T = [\text{Ca}^{2+}] = 0.001 \text{ M}; \quad [\text{NO}_3^-]_T = [\text{NO}_3^-] = 0.003 \text{ M}.$$

Como se observa el cálculo de tales concentraciones analíticas es inmediato. Por el contrario como ya se mencionó el cálculo de las concentraciones de cada forma en que se distribuyen las especies que interaccionan requieren cálculos posteriores como se trata en los capítulos siguientes.

#### *Concentración normal.*

La concentración normal no es otra cosa que una concentración analítica "normalizada" o ajustada a una reacción química particular y debe su origen al hecho de que su definición facilita los cálculos en ciertas operaciones de análisis químico.

Para ilustrar lo anterior se propone el siguiente ejemplo. Se preparan dos disoluciones que sirvan para llevar a cabo la siguiente reacción química:



La disolución de A y de B se preparan ambas 1 F, es decir se disuelve 1 mol de A en un litro y 1 mol de B también en un litro. Si se toma un volumen  $V_i$  de la disolución A y se hace reaccionar con un volumen  $V_j$  de la disolución B a la *equivalencia* se requeriran un volumen 3 veces mayor de la disolución B:

$$\text{a la equivalencia} \quad v_j = 3v_i$$

ya que estos volúmenes de disoluciones 1F contienen las cantidades estequiométricamente equivalentes de A y de B.

Para emplear *volumenes iguales* de A y B a la equivalencia se deben preparar las disoluciones de partida tomando en cuenta la estequiometría de la reacción en que los solutos respectivos van a participar. Para ello se pesan las cantidades de soluto en función del número de partículas que estequiométricamente se requieren para la reacción a verificar. En el ejemplo propuesto se requiere 1 mol de A y 3 de B las cantidades en mol *equivalentes químicamente* son:

$$\text{equivalentes de A} = \text{mol de A} / 3$$

$$\text{equivalentes de B} = \text{mol de B} / 1$$

Ahora en lugar de disolver 1 mol de A en un litro se disuelve 1/3 de mol en un litro, es decir, se disuelve 1 *equivalente* de A en un litro. Se tiene entonces una disolución 1 eq/L de A o bien una disolución 1 normal de A, 1 N. Si se disuelve 1 mol de B en un litro se esta disolviendo 1 *equivalente* de B litro es decir se tiene una disolución 1 N de B.

Las disoluciones así preparadas contienen las siguientes cantidades de materia:

1 ml de solución de A tiene: 1/3 mol ó 1 equivalente

1 ml de solución de B tiene: 1 mol ó 1 equivalente

Si se mezclan 1 ml de disolución 1 N de A con 1 ml de disolución 1N de B éstos reaccionan *equivalentemente*, es decir todo A y todo B reaccionan ya que 1 mol de A reacciona con 3 mol de B o bien (1/3) de mol de A reacciona con 1 mol de B.

En términos de concentraciones normales 1 equivalente químico de un reactivo reacciona *siempre* con 1 equivalente químico de otro reactivo para una reacción química dada. Es decir si las disoluciones son preparadas tomando en cuenta equivalentes químicos se cumple que a la equivalencia:

$$N_A V_A = N_B V_B$$

Si bien esta forma de expresar la concentración de las disoluciones es complicada porque involucra consideraciones estequiométricas es posible generalizar dependiendo del tipo de reacción química puesta en juego:

a) para las reacciones redox el equivalente químico se define como:

$$1 \text{ equiv.} = \text{mol} / n e^-$$

donde  $n e^-$  es el número de electrones asociados al cambio de estado de oxidación del reactivo involucrado.

b) para las reacciones ácido-base el equivalente químico se define como:

$$1 \text{ equiv.} = \text{mol} / n \text{ H}^+$$

donde  $n\text{H}^+$  es el número de protones intercambiados si es un ácido es el que reacciona o bien el número de hidroxilos si es una base.

Por supuesto una mol de una misma especie química puede tener diferentes equivalentes químicos si participa en diferentes reacciones químicas.

El empleo de equivalentes químicos y concentraciones normales es muy útil cuando se realiza una misma reacción química muchas veces como ocurre en análisis químicos en serie sin embargo actualmente el empleo de esta forma de expresar la concentración tiende a caer en el desuso.

En los capítulos siguientes se expresan las concentraciones en mol/L y no en equiv/L a menos que se indique lo contrario.

#### *Balance de electroneutralidad.*

Las disoluciones formadas son eléctricamente neutras. Es convenientes establecer la ecuación de balance de electroneutralidad para seguir la caracterización de la disolución formada. Dicho balance establece que *la suma de concentraciones molares de las especies con carga positiva es igual a la suma de concentraciones molares de las especies con carga negativa.*

Las ecuaciones de la concentración analítica de las especies así como la ecuación del balance de electroneutralidad son muy útiles para la determinación cuantitativa de la composición de una disolución formada como se trata en los capítulos posteriores.

Para ilustrar el concepto de balance de electroneutralidad se retoma el ejemplo de la disolución formada por NaCl, KCl,  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  en agua.

Las concentraciones analíticas son:

$$[\text{Na}^+]_{\text{T}} = [\text{Na}^+] = 0.001 \text{ M}; \quad [\text{K}^+]_{\text{T}} = [\text{K}^+] = 0.001 \text{ M};$$

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{T}} = [\text{Ca}^{2+}] = 0.001 \text{ M}; \quad [\text{NO}_3^-]_{\text{T}} = [\text{NO}_3^-] = 0.003 \text{ M}.$$

$$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{T}} = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeCl}^{2+}] + [\text{FeOH}^{2+}] = 0.001 \text{ M}$$

$$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{T}} = x + y + z = 0.001 \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{T}} = [\text{Cl}^-] + [\text{FeCl}^{2+}] = 0.004 \text{ M}$$

$$[\text{Cl}^-]_{\text{T}} = a + y = 0.004 \text{ M}$$

El balance de electroneutralidad de la disolución es:

$$[\text{H}^+] + 3 [\text{Fe}^{3+}] + 2 [\text{FeCl}^{2+}] + 2 [\text{FeOH}^{2+}] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + 2 [\text{Ca}^{2+}] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-]$$

*Observaciones:*

Nótese que la concentración molar de los iones se multiplica por la carga respectiva de éstos:

$$z[x_i^z]$$

ya que cada mol/L de dicho ión *genera* z mol/L de esa carga.

Se han incluido los iones  $H^+$  y  $OH^-$  ya que el disolvente mismo, el agua, los aporta a la disolución.

Puede observarse que el número de iones cargados positivamente es diferente al número de iones negativos ya que este es un balance de cargas por mol/L y no de cargas netas en la disolución.

Al calcular cada uno de los terminos  $z[x_i^z]$  debe cumplirse que:

$$\sum z[x_i^{z+}] = \sum z[x_j^{z-}]$$

*Concentración molar.*

La concentración molar se define como la cantidad en mol del i-ésimo componente por kilogramo de disolvente:

$$m_i = n_0 \text{ mol de } x_i / 1 \text{ Kg}$$

La relación entre la fracción mol y la molaridad de un soluto  $x_i$  se establece a condición de conocer el peso específico de la disolución resultante. Para el soluto i-ésimo:

$$\Phi_i = \frac{m_i}{\frac{1000}{M} + \sum_i^n m_i}$$

donde M es la masa molar del disolvente. La relación con la molaridad es la siguiente:

$$C_i = \frac{\rho m_i}{\sum_i^n m_i M_i + \frac{1000}{1}}$$

donde  $\rho$  es la densidad de la disolución,  $m_i$  la molaridad del soluto y  $M_i$  su masa molar.

Para disoluciones diluidas la suma de las últimas ecuaciones es despreciable y entonces:

$$\Phi_i = \frac{m_i M}{1000}$$

$$C_i = \rho m_i$$

donde M y  $\rho$  son la masa molar y la densidad del disolvente puro.

---

### 1.6 Formación de disoluciones subsaturadas, saturadas y sobresaturadas. Clasificación de las disoluciones.

En los apartados anteriores se ha tratado sobre la formación de disoluciones y la forma de expresar la concentración de los solutos en éstas en función de los *procesos de disolución*.

Dentro de las reacciones de disolución dos de los procesos posibles dentro de las disoluciones acuosas involucran la presencia de una interfase formada por la disolución y soluto no disuelto, reacciones 3, 4 y 6 de la tabla 1.1.A.

A una temperatura dada cada soluto presenta una *cantidad máxima permitida* que puede disolverse. Tal cantidad se le denomina *solubilidad* y se expresa comunmente en gramos de soluto por cada 100 ml de disolvente. Por supuesto es posible calcular la solubilidad en términos de mol/L. El dato de *solubilidad* permite calcular si una cierta cantidad de soluto se disolverá todo o nó en un volumen dado de disolvente.

Sea:

$n_0$  = cantidad de mol del soluto a disolver.

$V_0$  = volumen de disolvente.

$S_m$  = *solubilidad* máxima.

$n_{max}$  = cantidad máxima permitida en  $V_0$ .

Si  $n_0 < V_0 S_m = n_{max}$  entonces todo el soluto estará disuelto, se dice que se tiene una disolución *subsaturada* y se tiene un sistema homogéneo (se forma una sola fase).

Si  $n_0 > V_0 S_m = n_{max}$  entonces no todo el soluto estará disuelto, se dice que se tiene una solución *sobresaturada* y se forma una interfase formada por la disolución y el soluto no disuelto, se trata de un sistema heterogéneo.

Si  $n_0 = n_{max}$  la disolución se encuentra en un *punto crítico* en el cual cualquier cambio diferencial en la cantidad de mol,  $dn$ , lleva del estado *subsaturado a la sobresaturación*. Se dice que la disolución se encuentra *saturada*. A nivel macroscópico no hay formación de dos fases.

#### *Clasificación de los solutos.*

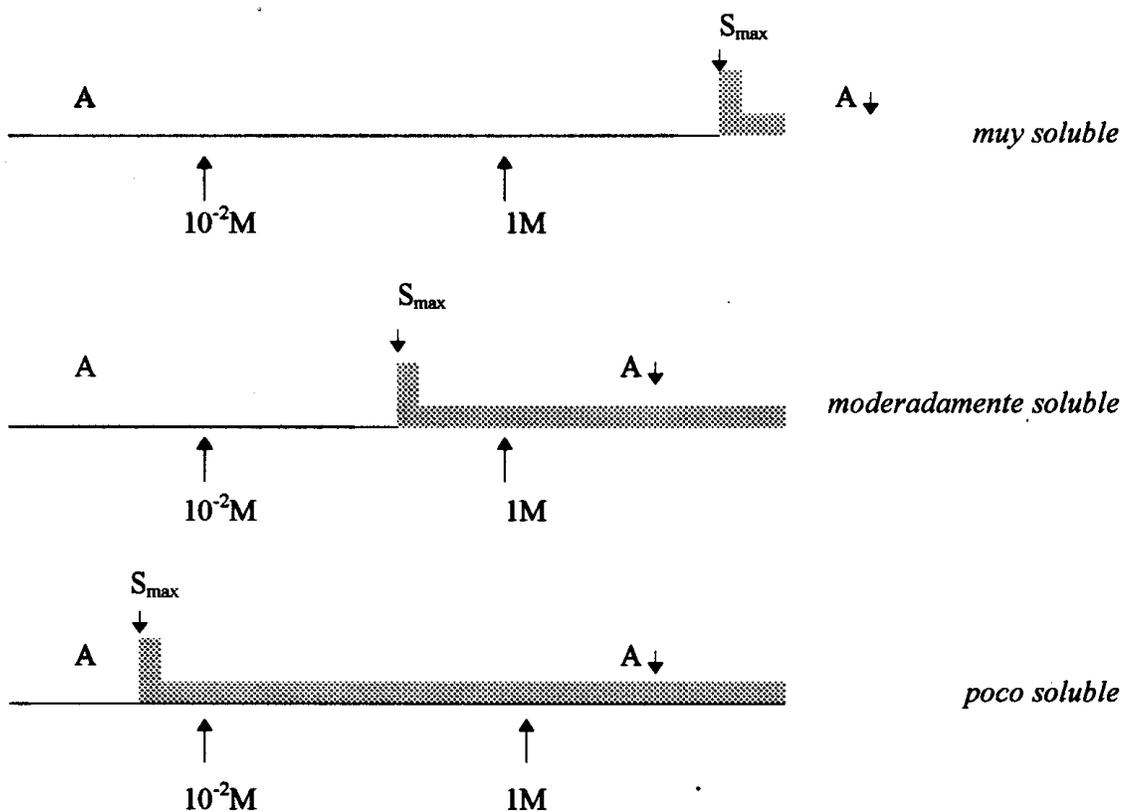
Con fines prácticos se pueden clasificar los solutos en tres grupos:

- a) *muy solubles*
- b) *moderadamente solubles*
- c) *poco solubles*

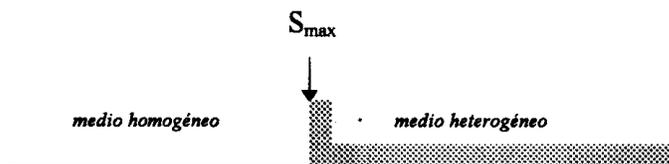
La clasificación es arbitraria puede tomarse de la siguiente manera:

- a) solutos muy solubles:  $S_{max} > 1 \text{ M}$
- b) solutos moderadamente solubles:  $S_{max} > 0.01 \text{ M}$
- c) solutos poco solubles:  $S_{max} < 0.01 \text{ M}$

El siguiente esquema ilustra la clasificación anterior:



Se muestra que  $S_m$  indica el estado de saturación de la disolución:



**Observaciones:**

- 1) La concentración 1 M marca un límite arbitrario que delimita la concentración por debajo de la cual una disolución se comporta como *ideal*.
- 2) El término solubilidad se refiere a la cantidad máxima que es posible disolver en un volumen determinado de un disolvente exclusivamente por *interacciones soluto-disolvente* y se dice entonces que el soluto se disuelve. Cuando se altera dicha cantidad máxima por reacciones químicas inducidas dice que el soluto se solubiliza en un medio de reacción determinado. Las reacciones de solubilización se estudian con profundidad en los siguientes capítulos a propósito de los procesos de reacción multicondicionales en medio heterogéneo.