

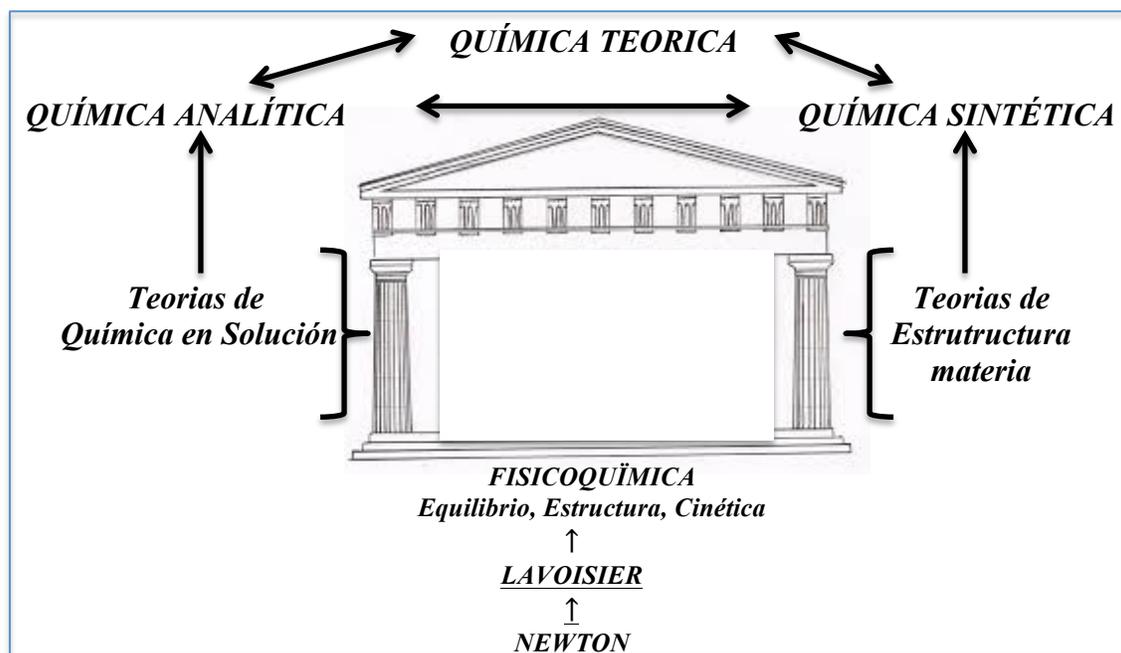
INTRODUCCION.

Int. 1. Ubicación Metodológica y Mapa de jerarquización conceptual del trabajo en Química Analítica.

La Química Analítica actual junto con la Química Sintética y la Química Teórica representan las tres metodologías científicas que aportan el conocimiento químico de los sistemas complejos que nos rodean. Las tres formas anteriores de “*hacer química*” están basadas fundamentalmente en dos grandes teorías que, desde A. L Lavoisier hasta nuestros días, se han consolidado y fortalecido para explicar, generalizar, predecir y controlar la reactividad química: La *Teoría de la Química en Solución* y La *Teoría de la Estructura de la Materia*, teorías que junto con la termodinámica química y la electroquímica conforman el cuerpo teórico de la Fisicoquímica (*equilibrio químico, estructura de la materia y cinética química*) que sustenta a la química como ciencia.

La Química Sintética, primero Orgánica y posteriormente Inorgánica, se construyó y sigue creciendo epistemológicamente apoyada en las teorías de estructura de la materia. La Química Analítica por el contrario se ha consolidado gracias a los modelos de la Química en Solución. Si bien la metodología analítica nació con estudios con gases (siglo XIX), se consolidó en solución (s. XX) y se proyecta hacia el desarrollo de la Química Analítica en estado sólido (s. XXI).

En la siguiente figura se pretende ilustrar el cuerpo epistemológico en el cual se ubica la Química Analítica en el quehacer químico:



Mapa conceptual jerárquico del trabajo en Química Analítica:

La siguiente figura muestra la propuesta de un mapa conceptual de jerarquización para ubicar los temas tratados en esta obra y su importancia dentro del trabajo analítico en Química y sobre todo para ilustrar “el cómo” se construye el “edificio del trabajo analítico”:



A continuación se explica el esquema jerárquico anterior desde sus fundamentos durante los primeros semestres de los *currícula* de estudios en general a través de las asignaturas formales de química analítica, hasta llegar a la aplicación a la resolución de problemas particulares dependiendo de cada carrera específica (materias terminales de especialidad profesional).

La Fisicoquímica, la Física y la Matemática nos proporcionan los modelos teóricos y experimentales, (Química en Solución, Química Instrumental Quimiometría,

Electroquímica, interfases A/D, etc.), que nos permiten agrupar los conocimientos necesarios en Química Analítica en tres grandes grupos de métodos, (Metodos de reacciones químicas, electroquímicas y de distribución, ; Metodos de Química Instrumental y Métodos Quimiométricos).

De los métodos anteriores se seleccionan los elementos teóricos que permiten diseñar un diagnóstico de un problema químico específico (*Metodología Analítica*), la cual establece realizar una acción de Análisis sobre una **Analito** (especie química o proceso a analizar) (*Determinación Analítica*) que puede consistir en una medición, un monitoreo o una caracterización, o si el problema lo requiere las tres acciones inclusive. El diagnóstico del problema a resolver también establece una forma material de realizarla, (*Técnica Operatoria*). La determinación analítica por medio de la técnica operatoria debe diseñarse y realizarse buscando que se cumplan las “*cinco virtudes analíticas*” (*exactitud, precisión, sensibilidad, selectividad, eficiencia*).

Los métodos de estudio mencionados nos muestran que muchos analitos pueden analizarse con **métodologías analíticas comunes** de tal manera que se cuentan con dos grandes grupos de métodos generales de análisis en Química Analítica que se ajustan fácilmente a las características particulares de cada analito (*Métodos Químicos de Análisis y Métodos Fisicoquímicos de Análisis*). Los primeros se basan en la reacción química, electroquímica o de distribución como elemento de medición, monitoreo o caracterización. Se requiere de un control estricto de la reactividad química, su medición y interpretación. Los segundos se basan en la interacción *energía-materia* como elemento de medición, monitoreo o caracterización: energía eléctrica, radiante, térmica, etc.

Cabe hacer notar que es muy común en la literatura docente encontrar clasificados los métodos fisicoquímicos de análisis como *Métodos Instrumentales de Análisis*, sin embargo dicha clasificación es imprecisa toda vez que tanto los métodos químicos como los fisicoquímicos hacen uso de instrumentación especializada: balanza analítica y material de vidrio calibrado en el primer caso y fuentes de energía y detectores generalmente eléctricos analógicos o acoplados a interfases analógico-digitales inclusive acoplados en el segundo caso.

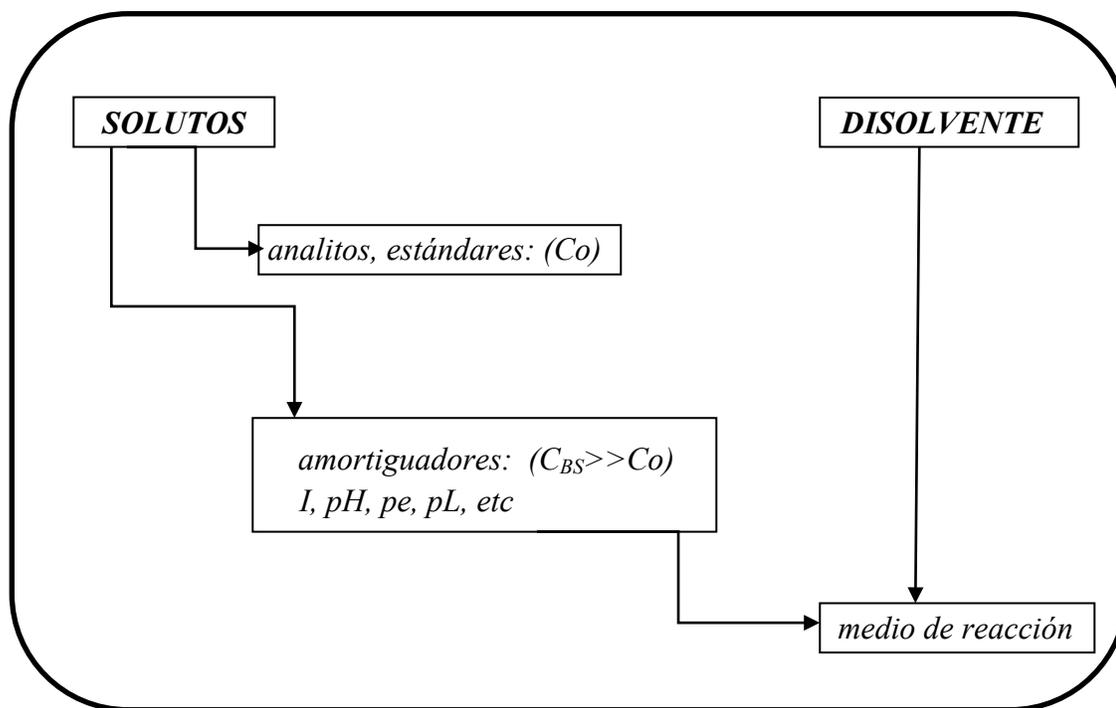
Ambos métodos interactúan entre sí: los métodos químicos previos a la preparación de la muestra para un análisis *fisicoquímico o instrumental* o bien un método fisicoquímico para monitorear o medir en una operación de *análisis químico*.

De esta manera se construyen los conocimientos que permiten la *Resolución de un problema químico* requiera la medición, el monitoreo y la caracterización de un problema específico en áreas de especialidad: Química Clínica, Control Analítico Farmacéutico, Química Ambiental, Química Industrial, Química Forense, Química de Alimentos, Química Legal, Biotecnología, etc., como se muestra en la siguiente figura:

Int.2 Reacciones principales y medios de reacción en la formación de disoluciones analíticas. Niveles de estudio.

Antecedentes: Soluciones analíticas.

Los solutos y el disolvente que forman soluciones analíticas tienen una función determinada:



donde C_o es la concentración analítica o total de analitos o estándares y C_{BS} es la concentración analítica o total de los amortiguadores químicos empleados para fijar la fuerza iónica, el nivel de acidez, el nivel redox, el nivel de complejación, etc.

La **formación** de estas **disoluciones** con fines analíticos ocurre fenomenológicamente por medio de dos procesos:

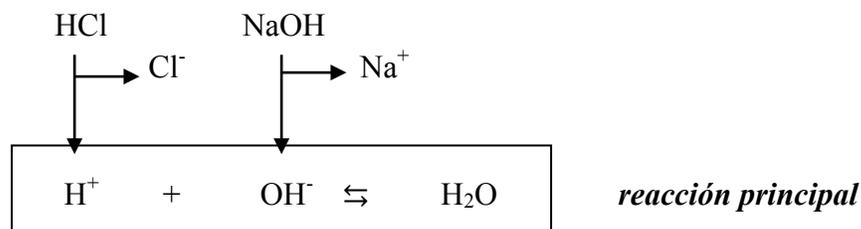
- I/ interacciones soluto-disolvente que llevan al proceso de disolver, y posteriormente:
- II/ interacciones soluto-soluto que pueden ser de naturaleza fisicoquímica eléctrica (entre iones solvatados) y de naturaleza química. Se establecen los **equilibrios químicos simultáneos** en medio homogéneo o bien heterogéneo si hay presencia de una interfase química en el sistema (fase condensada, precipitada, interfase líquido-líquido o interfase sólido intercambiador iónico o una interfase eléctrico con transferencia de carga (*electrodo*)).

Reacciones químicas al equilibrio en medio simple, amortiguado o en condiciones de amortiguamiento múltiple.

Nivel I/ Reacciones en medio simple:

Algunas reacciones dentro de los métodos químicos de análisis son muy cuantitativas, esto es, el **analito** y el **reactivo cuantificante** reaccionan más del 99.99% (*cuantitatividad de la reacción, q%*) lo que las califica como reacciones para análisis cuantitativo.

El medio de reacción para estas reacciones puede estar constituido por el disolvente solo. Tal es el caso de la reacción entre ácidos y bases totalmente disociadas o “fuertes”, por ejemplo:



La reacción principal (reacción de análisis) se lleva a cabo solo en agua pura o en presencia de una sal químicamente inerte para fijar la actividad iónica de las especies iónicas reaccionantes. En el ejemplo anterior la cuantitatividad, o porcentaje de reacción, es tan alta que un cambio en la salinidad prácticamente no la altera.

Las reacciones de *disolubilidad* moderada, $\text{MX}_1 = \text{M}^+ + \text{X}^-$, son muy sensibles a la salinidad del medio por lo que se llevan a cabo en un medio de reacción constituido por el disolvente y una sal inerte.

En los casos anteriores se habla de *reacciones químicas solución o en las interfases en medio de reacción simple*.

El cálculo del pH de disoluciones de ácidos solos, bases solas, par conjugado ácido-base, y sus anfolitos es un ejemplo común de reacciones en medios simples. El calculo de solubilidad iónica o molecular en agua pura o en medio salino, la cantidad extraída de un compuesto molecular entre dos disolventes poco miscibles entre sí, o la cantidad adsorbida de iones disueltos en agua pura en un intercambiador, representan tambien ejemplos de calculos al equilibrio en medio simple.

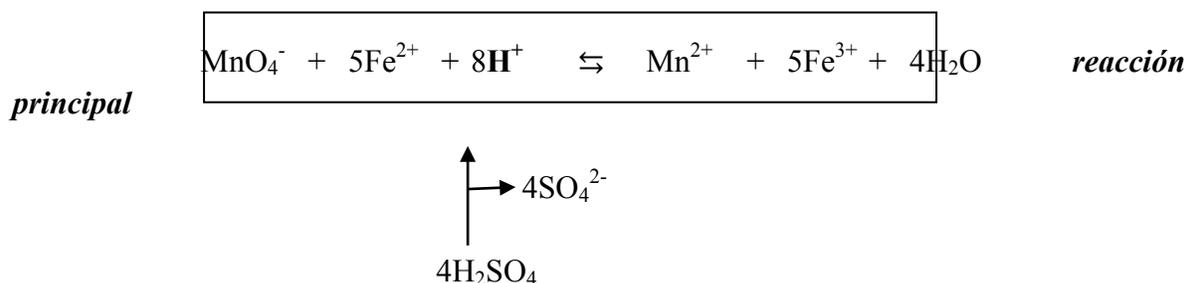
Nivel II/ Reacciones en medio amortiguado simple.

Muchas reacciones requieren de la presencia de H^+ , OH^- o bien de partículas complejantes, *L*. La cuantitatividad de dichas reacciones quedará fijada en tanto que la concentración de una de estas partículas se encuentre aproximadamente constante, *fija o amortiguada*.

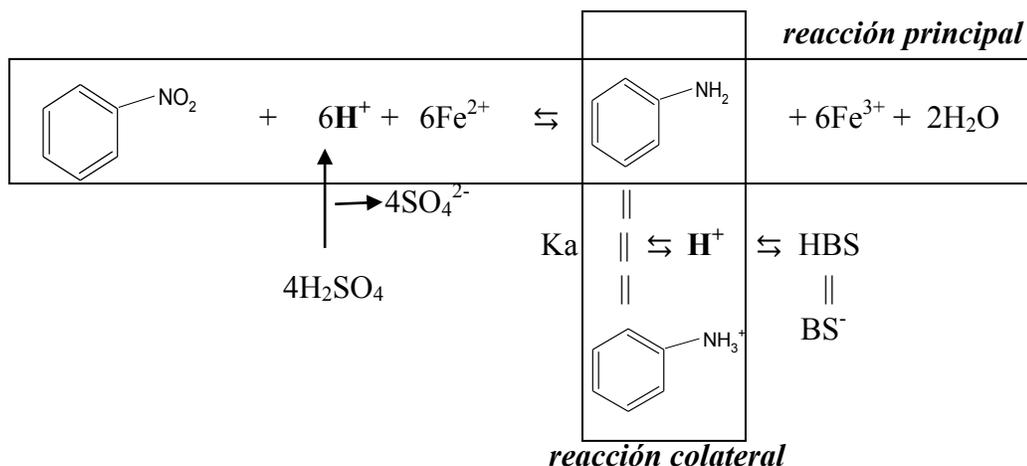
Se dice que la reacción principal está condicionada a una o más **reacciones simultáneas colaterales de la misma naturaleza** (o ácido-base, o complejos, o redox, etc.).

Estas reacciones colaterales pueden ser totales o reversibles. Por ejemplo algunos casos muy comunes son:

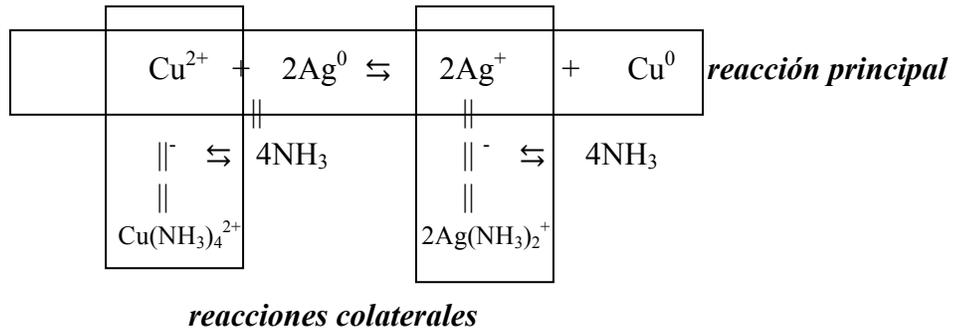
a) las reacciones redox a pH controlado con protones *estructurales*:



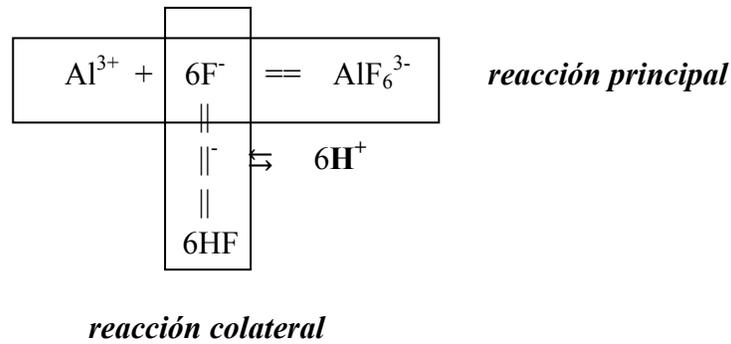
b) las reacciones redox a pH controlado con protones *estructurales asociados a equilibrios químicos propios o de especies amortiguadoras, HBS*:



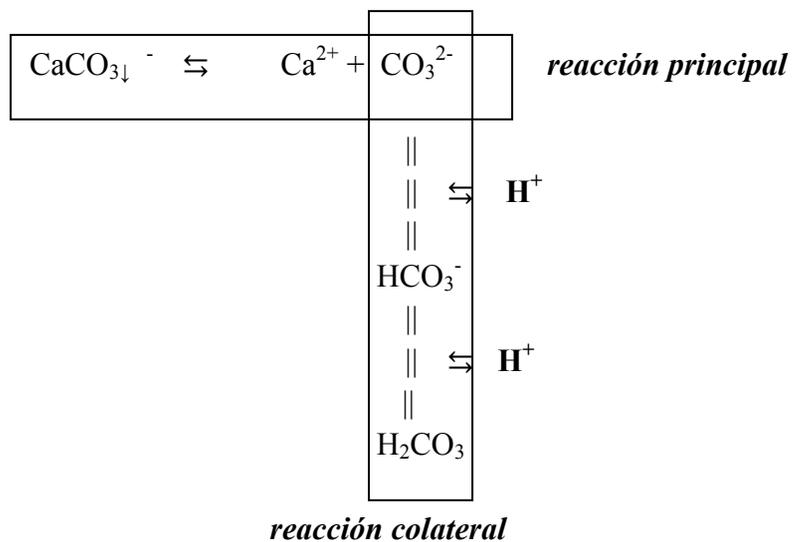
c) las reacciones redox en medio complejante:



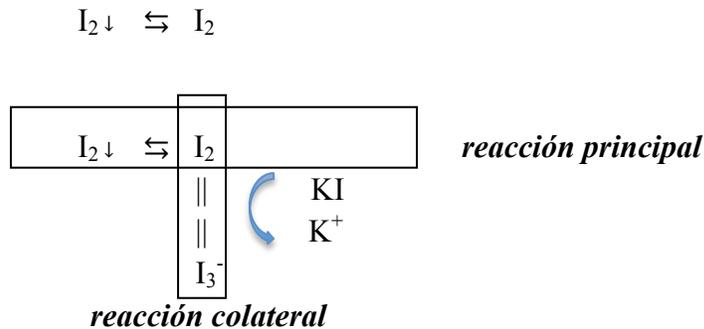
d) la formación de complejos a pH impuesto:



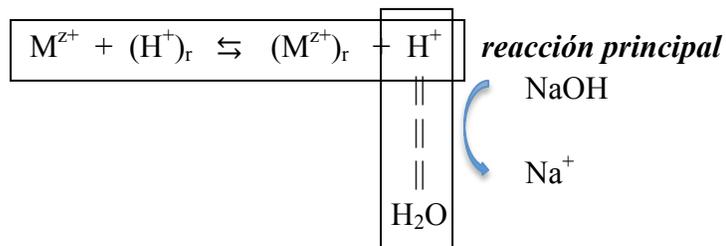
e) la solubilidad a pH y/o pL impuestos:



d) reacciones de distribución líquido-líquido simple y amortiguado:



e) reacciones de intercambio iónico a pH impuesto.

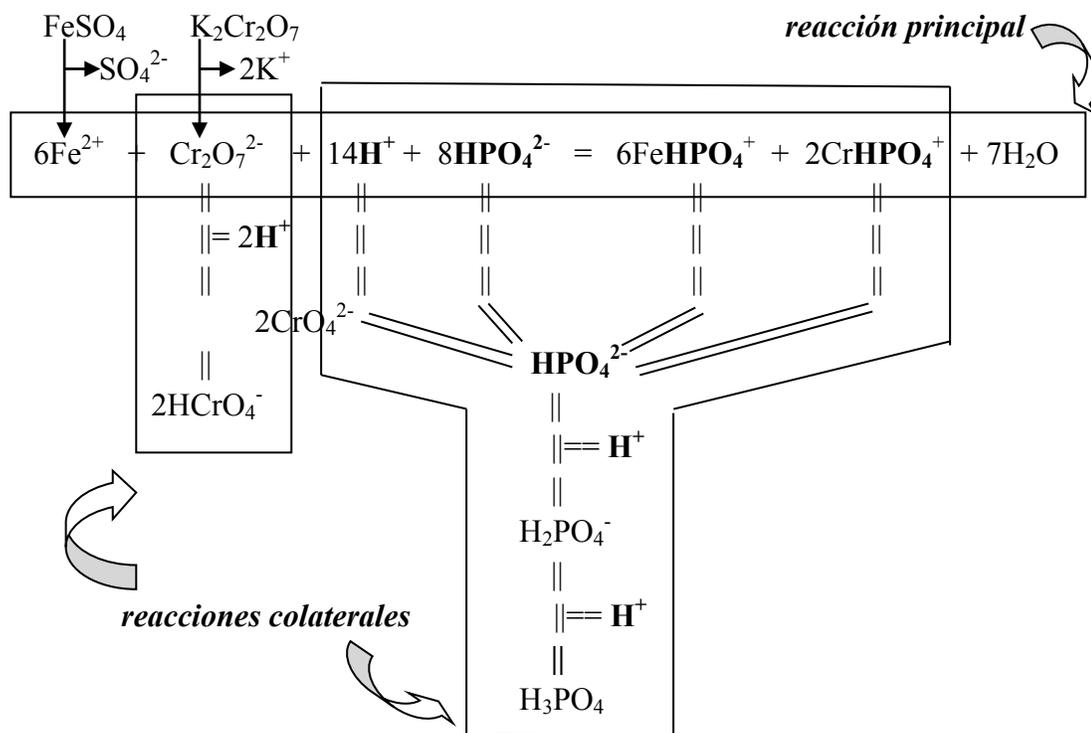


En los casos anteriores se habla de *reacciones químicas en solución o en las interfases en medio amortiguado*. Se amortigua el nivel de acidez, o el nivel de complejación o el nivel oxidoreductor por imposición del **pH**, del **pL** o del **pe** y en el caso de las reacciones en las interfases también del p(Vo/Va) para la distribución líquido-líquido, o bien del p(m/V) en el caso de las reacciones de intercambio iónico.

De esta manera la reacción principal de análisis está *monocondicionada* a la imposición de una partícula con reacciones colaterales. Para los ejemplos arriba mostrados se tienen procesos a) y b) $pe = f(pH)$, c) $pe = f(pNH_3)$, d) $pAl = f(pH)$, e) $\log S = f(pH)$.

Nivel III/ Reacciones en medio multiamortiguado o en condiciones de amortiguamiento múltiple.

La cuantificación de un analito en una muestra compleja puede requerir que la reacción de cuantificación o reacción principal sea controlada por medio de *reacciones simultáneas colaterales de diversa naturaleza*. Por ejemplo la oxidación de Fe(II) por oxidación con dicromato requiere amortiguar el pH y también la concentración total de complejante HPO_4^{2-} , i.e. el $p(\text{H}_2\text{PO}_4)$:



En este ejemplo la reacción principal de análisis está *bi-condicionada* a la imposición de dos partículas con reacciones colaterales, el nivel redox depende de dos amortiguadores, el $p_e = f(p\text{H}, p\text{H}_2\text{PO}_4)$.

Muchas otras reacciones principales requieren amortiguar simultáneamente más de dos partículas: el nivel de acidez, pH, el nivel de complejación, pL, controlar la solubilidad, el nivel redox, reactivo precipitante, etc.

En los casos anteriores se habla de *reacciones químicas en solución o en las interfases en condiciones de amortiguamiento múltiple*. Se amortigua simultáneamente el nivel de acidez, el nivel de complejación y el nivel oxidoreductor por imposición del $p\text{H}$, del $p\text{L}$ y/o del p_e y en el caso de las reacciones en las interfases también del $p(\text{Vo}/\text{Va})$ para

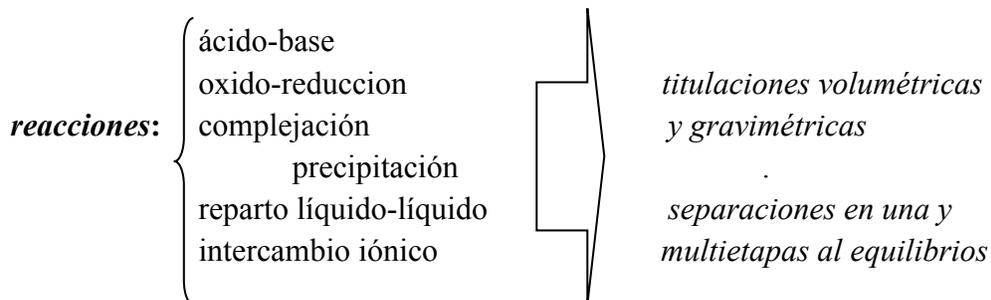
la distribución líquido-líquido, o bien del p(m/V) en el caso de las reacciones de intercambio iónico.

Niveles de estudio.

Desde el punto de vista *epistemológico* es conveniente estudiar las reacciones químicas utilizadas en la formación de soluciones analíticas a diferentes niveles de complejidad. Se proponen tres niveles progresivos:

Nivel I Estudio de las reacciones químicas en solución y en las interfases en *medios simples* y/o en medio amortiguado *constante*.

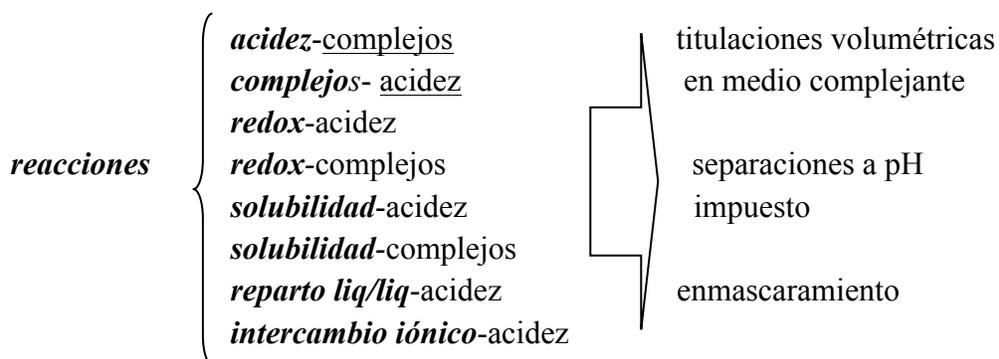
Se estudia la reactividad entre especies químicas de un mismo tipo en condiciones de reacción fijas y cómo se aplican a operaciones analíticas de análisis químico para medir, monitorear o caracterizar analitos:



En cuanto al medio de reacción solo se estudia la influencia del medio salino. Se puntualiza en el concepto de *cuantitatividad química*.

Nivel II Estudio de las reacciones químicas en solución y en las interfases en *medio mono amortiguado variable*.

Se estudia la influencia de *reacciones colaterales* amortiguadas sobre la *cuantitatividad química* de la *reacción principal* en operaciones analíticas en medio amortiguado: **reacción principal** ↔ reacción colateral

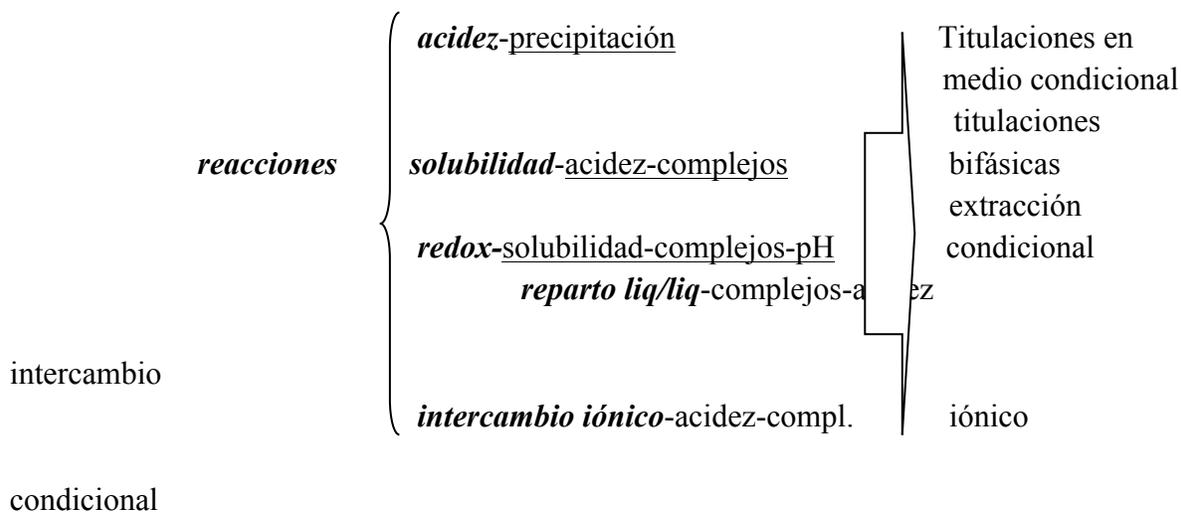


Se puntualiza en el concepto de *selectividad química*.

Nivel III Estudio de las reacciones químicas en solución y en las interfases en *medio multi amortiguado* o en *condiciones de amortiguamiento múltiple*.

Se estudia la influencia de más de un tipo *reacciones colaterales* amortiguadas de la relación de fases sobre la *cuantitividad química* de la *reacción principal* en operaciones analíticas en medio amortiguado:

reacción principal ↔ reacciones colaterales: **Condicionabilidad Química**.



Se puntualiza en el concepto de *selectividad química multireaccional* y su aplicación a las operaciones químicas de titulaciones volumétricas complejas y separaciones muy selectivas en una o varias etapas.

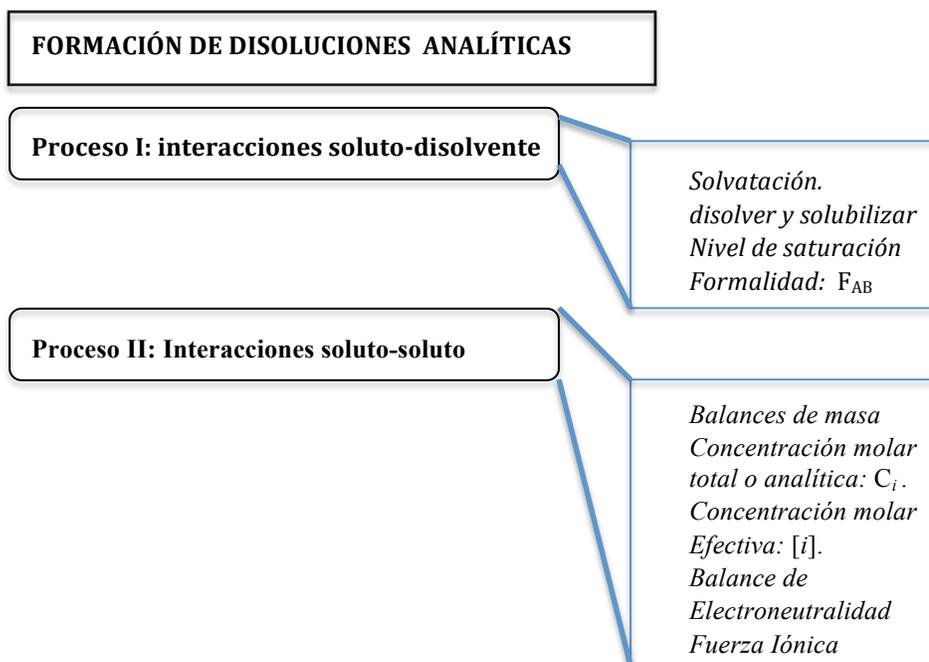
=====

===

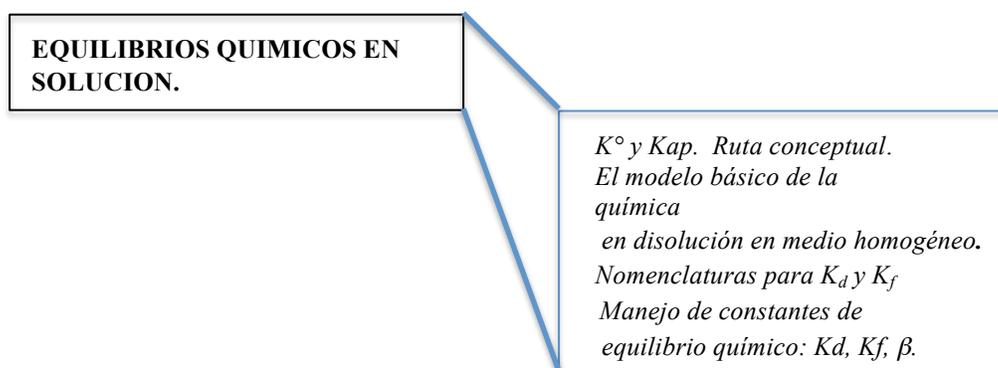
Int.3 Organización conceptual del contenido del presente libro.

Unidad I/

QUIMICA ANALITICA I. Nivel I.



Unidad II/



Unidad III/

REACTIVIDAD QUIMICA EN MEDIO HOMOGENEO SIMPLE

Equilibrio libre, forzado y condicional
Escalas de reactividad DUZP
Calculo de Keq de reacción
Keq., cuantitatividad, "q", fracción "α"
y concentración residual "ε".
Estrategias de cálculos al equilibrio.
Calculos gráficos.

Unidad IV/

EQUILIBRIOS QUIMICOS EN LAS INTERFASES EN MEDIO HETEROGENEO SIMPLE.

Interfase fase condensada-solución
Interfase líquido-líquido
Interfases de intercambio iónico.
Estrategias de cálculos al equilibrio.
Calculos gráficos.

Unidad V/

QUÍMICA ANALÍTICA II.

Nivel II.

Modelo Básico de condicionalidad química en medio amortiguado simple

Soluciones Analíticas y Selectividad Química.
Reacción principal y reacciones colaterales
en medio amortiguado simple.
Equilibrio forzado y equilibrio condicional
Concepto de Constante mono-Condicional
de reacción principal: K_d' .

VI/ **Estrategias de cálculo en condicionalidad química en medio amortiguado simple.**

Kd' en función del control del nivel de reactivad impuesto.

$pKd' = f(pX)$, $X = H^+, e^-, L, S, \dots, X$.

Estrategias de cálculo de $pL' = \frac{pKd}{n} = f(pX)$,

$X = H^+, e^-, L, S, \dots, X$.

Ratio plots: $\log \left(\frac{f}{1-f} \right) = f(pX)$.

- a) Polinomio formal. Equilibrios Generalizados y coeficientes de especiación $\alpha_{i(X)}$: *tratamiento formal.*
- b) Reducción polinomial por zonas de predominio de especies: *tratamiento aproximado.*
- c) Combinación lineal simultánea del equilibrio principal y de los equilibrios simultáneos en función de las zonas de predominio de especies.
- d) Tratamiento gráfico por combinación de *Diagramas combinados DUZP y DUPE. Solubilidad Iónica y Solubilidad Molecular.*
- e) Diagramas logarítmicos de transición de estado. *DLCTE para monosistemas.*

VII/

Aplicaciones a las operaciones analíticas en medio amortiguado simple: titulaciones volumétricas y separaciones en una o multietapas.

- a) acidez-complejos
- b) complejos-acidez
- c) redox-acidez
- d) redox-complejos
- e) solubilidad-acidez
- f) solubilidad-complejos
- h) extracción-complejos
- i) intercambio iónico-acidez
- j) intercambio iónico-complejos

VIII/

Reacciones químicas en solución e interfases en condiciones de amortiguamiento múltiple.

- 1) Constante de equilibrio multifuncional, K_d''
- 2) Aditividad del coeficiente de especiación:
$$\alpha_{i(X,Y,Z,\dots,N)} = \sum_i^n (\alpha_{i(X)} + \alpha_{i(Y)} + \alpha_{i(Z)} + (1 - N))$$
- 3) Diagramas logarítmicos de transición de estado, *DLCTE polisistemas*. Solubilidad molecular y solubilidades iónicas.

IX/

Solubilidad Condicional en condiciones de amortiguamiento simple.

- 1) Acidez-precipitación, DLCTE de polisistemas:
 - a) $B\downarrow \rightleftharpoons (H_i B^{+i})$
 - b) $H_n A\downarrow \rightleftharpoons (H_i A^{i-n})$
- 2) Diagramas de Predominio de Estado, DPE
 $pH = f(pM)$.
- 3) Operaciones analíticas de titulación ácido-base en medio precipitante.
- 4) DLCTE de $M(OH)_n\downarrow \rightleftharpoons (M(OH)_i^{n-i})$
- 5) Capacidad amortiguadora de fases condensadas $M(OH)_n\downarrow$.
- 6) Operaciones de separación por precipitación a pH impuesto.

Solubilidad Condicional en condiciones de amortiguamiento múltiple.

- 1) DUPE para $M(OH)_n\downarrow \rightleftharpoons (M(OH)_i^{n-i})$ con base a diagramas $\log S' = f(pH)_{pM}$.
- 2) Diagramas generalizados $pL' = f(pH)_{pM}$.
- 3) Diagramas generalizados redox $pe = f(pH)_{pM,pL}$.
- 4) Aplicaciones al enmascaramiento en operaciones analíticas químicas y fisicoquímicas.

X/

Reacciones de distribución líquido-líquido en condiciones de amortiguamiento simple y múltiple.

- 1) Acidez-extracción
- 2) Titulaciones volumétricas bifásicas.
- 3) Extracción de quelatos metálicos.
- 4) Diagramas $pL' = f(pH)_{pM,p(V_0/V_a)} = \log \left(\frac{f}{1-f} \right)$
- 5) Operaciones analíticas de separación por extracción a pL , pH y $p(V_0/V_a)$ impuestos.

XI/

Reacciones de distribución líquido-sólido por intercambio iónico.

- 1) Titulaciones bifásicas por intercambio iónico.
- 2) Diagramas $\log \left(\frac{f}{1-f} \right) = f(pH)_{p\left(\frac{m}{V}\right)}$
- 3) Operaciones analíticas de separación por intercambio iónico en etapas a pH impuesto.

XII/

Reacciones químicas en medios no acuosos.

- 1) Nivel de acidez en disolventes anfipróticos disociantes.
- 2) Correlación de escalas con respecto al agua.
- 3) Coeficientes de transferencia, Γ_i .
- 4) Nivel redox en disolventes diferentes al agua.
- 5) Líquidos iónicos.

XIII/ **Series de problemas resueltos y propuesto.**

XIV/ **Bibliografía.**
