

ÍNDICE

| | |
|----------------------|----|
| Prólogo | 19 |
|----------------------|----|

UNIDAD DIDÁCTICA I

NOCIONES DE TÉCNICAS INSTRUMENTALES

Francisco Gomis Medina

| | |
|---|----|
| TEMA 1. Introducción a los métodos volumétricos | 23 |
| 1.1. Conceptos generales | 25 |
| 1.2. Instrumental | 26 |
| 1.3. Disoluciones valoradas. Patrones primarios | 28 |
| 1.4. Detección del punto final. Indicadores | 31 |
| 1.5. Métodos volumétricos | 32 |
| 1.6. Formas de expresar la concentración | 33 |
| 1.6.1. Actividad | 37 |
| 1.7. Indicadores ácido-base | 39 |
| 1.7.1. Intervalos de viraje | 40 |
| 1.8. Volumetrías de neutralización | 42 |
| 1.8.1. Valoración de ácidos y bases | 43 |
| 1.8.2. Valoración de ácidos polipróticos | 49 |
| 1.8.3. Aplicaciones a mezclas de especies básicas | 51 |
| 1.8.3.1. Valoración de mezclas de carbonatos e hidróxidos alcalinos | 54 |
| 1.8.3.2. Valoración de mezclas de carbonatos y bicarbonatos | 56 |

| | |
|---|-----------|
| 1.9. Métodos volumétricos indirectos | 59 |
| EJERCICIOS de autocomprobación | 61 |
| SOLUCIÓN a los ejercicios de autocomprobación | 62 |
| TEMA 2. Métodos basados en la precipitación y en la formación de complejos | 65 |
| 2.1. Introducción | 67 |
| 2.2. Volumetrías de precipitación | 67 |
| 2.2.1. Curvas de valoración. Indicadores..... | 70 |
| 2.2.2. Métodos de valoración | 71 |
| 2.3. Volumetrías de formación de complejos | 74 |
| 2.3.1. Complexometrías | 76 |
| 2.3.2. Indicadores metalocrómicos | 77 |
| 2.3.3. Métodos de valoración | 78 |
| 2.4. Aplicaciones | 80 |
| 2.5. Fundamentos del análisis gravimétrico. Teoría de la precipitación | 81 |
| 2.5.1. Factor gravimétrico | 83 |
| 2.5.2. Evolución y pureza de los precipitados | 85 |
| 2.5.3. Normas para la precipitación | 87 |
| 2.6. Precipitación homogénea | 88 |
| EJERCICIOS de autocomprobación | 90 |
| SOLUCIÓN a los ejercicios de autocomprobación | 91 |
| TEMA 3. Introducción a los métodos electroquímicos | 95 |
| 3.1. Consideraciones generales | 97 |
| 3.2. Pilas electroquímicas | 98 |
| 3.2.1. Clases de pilas | 100 |
| 3.3. Electrodo normal de hidrógeno | 102 |
| 3.4. Potencial de electrodo | 103 |
| 3.5. Convenios de diagramas y signos | 106 |
| 3.6. Relación entre el potencial y la concentración | 107 |
| 3.6.1. Potenciales condicionales | 110 |
| 3.7. Integridad de una reacción redox..... | 111 |
| 3.8. Factores que afectan al potencial redox | 113 |
| 3.8.1. Dismutación | 116 |
| 3.9. Variación del potencial redox durante una valoración | 117 |

| | |
|---|------------|
| 3.9.1. Potencial redox en el punto de equivalencia. Curvas de valoración | 118 |
| 3.10. Indicadores redox | 121 |
| 3.11. Sustancias patrón tipo primario | 123 |
| 3.12. Otras volumetrías redox | 124 |
| EJERCICIOS de autocomprobación | 125 |
| SOLUCIÓN a los ejercicios de autocomprobación | 126 |
| TEMA 4. Introducción a los métodos potenciométricos | 129 |
| 4.1. Fundamentos | 131 |
| 4.2. Métodos potenciométricos | 131 |
| 4.3. Electrodo de referencia | 133 |
| 4.3.1. Electrodo de calomelanos y de plata/cloruro de plata . | 134 |
| 4.4. Potencial de unión líquida | 135 |
| 4.5. Electrodo indicadores | 136 |
| 4.5.1. Electrodo indicadores metálicos | 137 |
| 4.5.2. Electrodo de membrana | 139 |
| 4.6. Instrumentos para la medida de potenciales | 140 |
| 4.7. Medidas potenciométricas directas | 141 |
| 4.7.1. Medidas potenciométricas de pH con electrodo de vidrio | 142 |
| 4.8. Valoraciones potenciométricas | 144 |
| 4.8.1. Detección del punto final | 145 |
| 4.8.2. Valoraciones potenciométricas de neutralización | 146 |
| 4.8.3. Valoraciones potenciométricas de precipitación y de formación de complejos | 148 |
| 4.8.4. Valoraciones potenciométricas redox | 149 |
| EJERCICIOS de autocomprobación | 152 |
| SOLUCIÓN a los ejercicios de autocomprobación | 153 |
| TEMA 5. Introducción a los métodos electrogravimétricos, culombimétricos y voltamétricos | 157 |
| 5.1. Fundamentos | 159 |
| 5.2. Consecuencias de la corriente no nula sobre el potencial de una pila | 159 |
| 5.2.1. Caída de potencial | 160 |
| 5.2.2. Polarización | 160 |
| 5.2.3. Polarización por concentración | 162 |
| 5.2.4. Polarización cinética | 164 |

| | |
|--|------------|
| 5.3. Separaciones electrolíticas | 165 |
| 5.4. Métodos electrogravimétricos | 166 |
| 5.4.1. Electrogravimetrías a potencial no controlado | 166 |
| 5.4.2. Electrogravimetrías a potencial controlado | 167 |
| 5.5. Métodos culombimétricos | 169 |
| 5.5.1. Culombimetrías a potencial constante | 170 |
| 5.5.2. Culombimetrías a intensidad constante | 171 |
| 5.5.3. Aplicaciones de los métodos culombimétricos | 172 |
| 5.6. Métodos voltamétricos | 174 |
| 5.6.1. Voltametrías de barrido lineal | 175 |
| 5.6.2. Instrumental | 176 |
| 5.6.3. Voltamogramas | 178 |
| 5.6.4. Voltametrías hidrodinámicas | 179 |
| 5.6.5. Polarografía | 183 |
| 5.6.5.1. Potencial de semionda | 186 |
| 5.6.6. Polarografía diferencial de impulsos | 187 |
| 5.6.6.1. Polarografía de onda cuadrada | 189 |
| EJERCICIOS de autocomprobación | 191 |
| SOLUCIÓN a los ejercicios de autocomprobación | 193 |
| | |
| TEMA 6. Introducción a los métodos espectroscópicos (I) | 197 |
| 6.1. Fundamentos | 199 |
| 6.2. La luz y la radiación electromagnética | 201 |
| 6.2.1. Regiones del espectro electromagnético | 203 |
| 6.3. Cuantización de la energía | 206 |
| 6.4. Absorción de radiación electromagnética | 208 |
| 6.4.1. Absorción atómica | 208 |
| 6.4.2. Absorción molecular | 210 |
| 6.5. Ley de Lambert-Beer | 211 |
| 6.5.1. Limitaciones y desviaciones de la ley de Lambert-Beer | 214 |
| 6.5.2. Aplicación a la determinación de mezclas | 217 |
| 6.6. Emisión de radiación electromagnética | 217 |
| 6.6.1. Espectros de emisión | 218 |
| 6.6.2. Emisión por fluorescencia y fosforescencia | 219 |
| 6.6.3. Fluorescencia atómica y molecular | 220 |

| | |
|---|------------|
| 6.7. Componentes instrumentales en espectroscopía óptica | 220 |
| 6.7.1. Fuentes de radiación | 222 |
| 6.7.2. Selectores de longitudes de onda | 224 |
| 6.7.3. Recipientes para muestras | 229 |
| 6.7.4. Detectores de radiación | 231 |
| EJERCICIOS de autocomprobación | 233 |
| SOLUCIÓN a los ejercicios de autocomprobación | 234 |
| TEMA 7. Introducción a los métodos espectroscópicos (II)..... | 237 |
| 7.1. Espectroscopía de absorción ultravioleta y visible | 239 |
| 7.1.1. Especies moleculares absorbentes | 239 |
| 7.1.1.1. Absorción por transferencia de carga | 243 |
| 7.1.2. Instrumental | 243 |
| 7.1.3. Análisis cuantitativo | 246 |
| 7.1.3.1. Valoraciones fotométricas y espectrofotométricas | 247 |
| 7.1.4. Aplicaciones al estudio de iones complejos en disolución | 249 |
| 7.2. Espectroscopía de absorción infrarroja | 251 |
| 7.2.1. Instrumental | 253 |
| 7.2.2. Aplicaciones cualitativas y cuantitativas | 254 |
| 7.3. Espectroscopía atómica | 255 |
| 7.3.1. Espectroscopía de absorción atómica de llama | 256 |
| 7.3.1.1. Instrumental | 258 |
| 7.3.1.2. Interferencias | 261 |
| 7.3.1.3. Disolventes no acuosos | 262 |
| 7.3.2. Espectroscopía de absorción atómica con atomización electrotérmica | 262 |
| EJERCICIOS de autocomprobación | 266 |
| SOLUCIÓN a los ejercicios de autocomprobación | 268 |
| TEMA 8. Introducción a la espectroscopía de rayos X | 271 |
| 8.1. Principios fundamentales | 273 |
| 8.1.1. Emisión de rayos X | 274 |
| 8.1.1.1. Líneas características. Ley de Moseley | 277 |
| 8.1.2. Absorción de rayos X | 280 |

| | |
|---|------------|
| 8.1.3. Fluorescencia de rayos X | 282 |
| 8.1.4. Difracción de rayos X. Ley de Bragg | 283 |
| 8.2. Instrumental | 285 |
| 8.2.1. Fuentes | 285 |
| 8.2.2. Filtros y monocromadores | 287 |
| 8.2.3. Detectores | 288 |
| 8.2.3.1. Detectores de gas | 288 |
| 8.2.3.2. Contadores de centelleo | 291 |
| 8.3. Métodos de absorción de rayos X | 292 |
| 8.4. Métodos de fluorescencia de rayos X | 292 |
| 8.4.1. Instrumental | 293 |
| 8.4.2. Aplicaciones cualitativas y cuantitativas | 295 |
| 8.5. Métodos de difracción de rayos X | 297 |
| 8.5.1. Aplicaciones | 298 |
| EJERCICIOS de autocomprobación | 300 |
| SOLUCIÓN a los ejercicios de autocomprobación | 301 |
| TEMA 9. Introducción a los métodos de separación | 303 |
| 9.1. Fundamentos | 305 |
| 9.1.1. Intercambio iónico | 306 |
| 9.1.2. Resinas de intercambio iónico | 307 |
| 9.1.3. Equilibrios de intercambio iónico | 309 |
| 9.1.4. Aplicaciones del intercambio iónico | 310 |
| 9.2. Métodos cromatográficos | 310 |
| 9.3. Bases de la cromatografía | 312 |
| 9.3.1. Cromatogramas | 313 |
| 9.3.2. Relaciones de los equilibrios de distribución | 315 |
| 9.4. Eficacia y resolución de columnas | 319 |
| 9.5. Aplicaciones de la cromatografía | 324 |
| 9.6. Cromatografía gas-líquido | 325 |
| 9.6.1. Instrumental | 326 |
| 9.6.1.1. Gas portador | 327 |
| 9.6.1.2. Sistemas de inyección | 327 |
| 9.6.1.3. Columnas cromatográficas | 327 |
| 9.6.1.4. Detectores | 329 |
| 9.6.2. Fases líquidas para cromatografía gas-líquido | 333 |

| | |
|---|-----|
| 9.7. Cromatografía líquida de alta resolución | 334 |
| 9.8. Cromatografía de fluidos supercríticos | 336 |
| EJERCICIOS de autocomprobación | 338 |
| SOLUCIÓN a los ejercicios de autocomprobación | 340 |

UNIDAD DIDÁCTICA II

BASES DE LA INGENIERÍA QUÍMICA

por Mario Grau Ríos

| | |
|---|------------|
| TEMA 1. Concepto y fundamentos de la ingeniería química | 345 |
| 10.1. La industria química: evolución, presente y futuro | 347 |
| 10.2. Concepto de ingeniería química | 349 |
| 10.3. Conceptos previos | 351 |
| 10.3.1. Proceso químico | 351 |
| 10.3.2. Productos intermedios, subproductos, residuos e impurezas | 352 |
| 10.3.3. Definición de Sistema y sus tipos | 353 |
| 10.3.4. Otros conceptos | 354 |
| 10.3.5. El concepto de operación básica | 355 |
| 10.4. Operaciones continuas, discontinuas y semicontinuas. Régimen estacionario y no estacionario | 355 |
| 10.4.1. Operaciones continuas | 356 |
| 10.4.2. Operaciones discontinuas | 356 |
| 10.4.3. Operaciones semicontinuas | 356 |
| 10.4.4. Régimen estacionario | 357 |
| 10.4.5. Régimen no estacionario | 357 |
| 10.5. Leyes de conservación. Ecuaciones generales de balance .. | 357 |
| 10.5.1. Ley de conservación de la materia | 357 |
| 10.5.2. Ley de conservación de la energía | 358 |
| 10.5.3. Ley de la conservación de la cantidad de movimiento | 359 |
| 10.5.4. Ecuaciones generales de balance | 360 |
| 10.6. Mecanismos de los fenómenos de transferencia | 362 |
| 10.6.1. Mecanismos de transferencia molecular | 363 |
| 10.6.2. Mecanismos de transferencia turbulenta | 367 |
| Recordatorio de conceptos y expresiones que deben haberse aprendido con anterioridad a este curso | 370 |

| | |
|--|------------|
| EJERCICIOS de autocomprobación | 372 |
| SOLUCIÓN a los ejercicios de autocomprobación | 373 |
| TEMA 11. Balances de materia | 375 |
| 11.1. Ecuación general del balance de materia | 377 |
| 11.2. Balance en procesos continuos y en régimen estacionario . | 379 |
| 11.2.1. Aplicación a una operación sin reacción química .. | 379 |
| 11.2.2. Aplicación a una operación con reacción química | 381 |
| 11.2.3. Aplicación a sistemas con reacciones de combustión. | 382 |
| 11.3. Balance de materia en sistemas con varias unidades | 385 |
| 11.4. Sistemas con recirculación, con derivación y con purgado | 386 |
| 11.5. Balance de materia en sistemas de varias fases | 387 |
| 11.6. Balance macroscópico de materia en régimen no estacionario | 388 |
| 11.6.1. Aplicación a una operación discontinua sin reacción química | 388 |
| 11.6.2. Aplicación a una operación discontinua con reacción química | 389 |
| 11.6.3. Aplicación a una operación continua | 390 |
| EJERCICIOS de autocomprobación | 392 |
| SOLUCIÓN a los ejercicios de autocomprobación | 393 |
| TEMA 12. Balances de energía | 399 |
| 12.1. Formas de energía. Balance total de energía | 401 |
| 12.1.1. Formas de energía | 401 |
| 12.1.2. Ecuación general del balance macroscópico de energía | 402 |
| 12.1.3. Balance macroscópico de energía en régimen estacionario | 404 |
| 12.2. Balances de energía en sistemas sin reacción química | 405 |
| 12.2.1. Balances de energía en sistemas cerrados sin reacción química | 405 |
| 12.2.2. Balances de energía en sistemas abiertos sin reacción química en régimen estacionario | 407 |
| 12.3. Balances de energía en procesos con reacción química ... | 409 |
| 12.3.1. Conceptos previos | 409 |
| 12.3.2. Balance de energía en procesos en estado estacionario y ningún trabajo respecto el entorno | 411 |

| | |
|--|------------|
| 12.4. Balance macroscópico de energía en régimen no estacionario | 412 |
| 12.5. Balances en procesos reales | 413 |
| 12.6. Consideración de las entalpías de disolución y de mezcla .. | 415 |
| EJERCICIOS de autocomprobación | 417 |
| SOLUCIÓN a los ejercicios de autocomprobación | 419 |
| TEMA 13. Fundamentos de las operaciones básicas de ingeniería química | 421 |
| 13.1. Mecanismos de transferencia molecular y turbulenta | 423 |
| 13.2. Ecuaciones de velocidad de la transferencia molecular | 424 |
| 13.3. Transferencia turbulenta | 427 |
| 13.3.1. Coeficientes individuales de transferencia | 427 |
| 13.3.2. Coeficientes globales de transferencia | 430 |
| 13.4. Clasificación de las operaciones básicas de ingeniería química | 431 |
| 13.4.1. Concepto de operación básica | 431 |
| 13.4.2. Clasificación de las operaciones básicas | 431 |
| 13.4.3. Breve descripción de las principales operaciones básicas | 433 |
| TEMA 14. Principales operaciones básicas de ingeniería química (I) | 437 |
| 14.1. Operaciones básicas controladas por la transferencia de cantidad de movimiento | 439 |
| 14.1.1. Transporte de fluidos | 443 |
| 14.1.2. Almacenamiento de fluidos | 444 |
| 14.1.3. Mezclado, agitación y homogeneización | 445 |
| 14.1.3.1. Mezclado por borboteo | 445 |
| 14.1.3.2. Mezclado por circulación forzada | 446 |
| 14.1.3.3. Mezclado por agitación mecánica rotativa | 447 |
| 14.1.4. Filtración | 448 |
| 14.1.5. Sedimentación y decantación | 449 |
| 14.1.6. Flotación | 452 |
| 14.1.7. Centrifugación | 452 |
| 14.1.8. Separación mecánica de materia particulada en suspensiones S-G | 454 |
| 14.1.9. Lavado de gases | 457 |

| | |
|--|------------|
| 14.1.10. Separación por membranas | 457 |
| 14.1.11. Separación electrostática | 460 |
| 14.2. Operaciones básicas controladas por la transferencia de energía | 461 |
| 14. 2.1. Mecanismos de transmisión de calor | 462 |
| 14. 2.2. Dispositivos de intercambio de calor | 463 |
| TEMA 15. Principales operaciones básicas de ingeniería química (II) | 465 |
| 15.1. Operaciones básicas de transferencia materia | 467 |
| 15.1.1. Destilación | 467 |
| 15.1.2. Extracción líquido-líquido | 471 |
| 15.1.3. Lixiviación | 474 |
| 15.1.4. Absorción y desorción | 475 |
| 15.1.5. Intercambio iónico | 479 |
| 15.1.6. Difusión de gases | 480 |
| 15.2. Transferencia simultánea de materia y energía | 480 |
| 15.2.1. Operaciones de interacción aire-agua | 480 |
| 15.2.2. Operaciones de secado de sólidos | 481 |
| 15.2.3. Cristalización | 484 |
| 15.2.4. Sublimación y liofilización | 485 |
| 15.3. Operaciones básicas complementarias con materia particulada | 486 |
| 15.3.1. Clasificación y tamizado | 487 |
| 15.3.2. Transporte de sólidos | 487 |
| 15.3.3. Fragmentación y aglomeración | 488 |
| TEMA 16. Nociones de ingeniería de reactores | 491 |
| 16.1. Nociones previas para el cálculo de reactores | 493 |
| 16.1.1. Generalidades sobre las reacciones químicas | 494 |
| 16.1.2. Tipos de reacciones | 495 |
| 16.1.3. Termodinámica química | 496 |
| 16.1.4. Cinética química | 497 |
| 16.1.5. Catálisis | 498 |
| 16.2. Tipos de reactores | 500 |
| 16.3. Breve aproximación al cálculo de reactores | 503 |

| | |
|---|-----|
| TEMA 17. Nociones de ingeniería medioambiental | 505 |
| 17.1. Concepto y extensión del medio ambiente | 507 |
| 17.2. Contaminación atmosférica | 510 |
| 17.2.1. La atmósfera | 511 |
| 17.2.2. Clasificación de los contaminantes | 513 |
| 17.2.3. Fuentes de contaminación | 514 |
| 17.2.4. Principales contaminantes y sus efectos | 515 |
| 17.2.5. Dispersión de contaminantes | 518 |
| 17.2.6. Control de la contaminación del aire | 519 |
| 17.3. Contaminación del agua | 520 |
| 17.3.1. Introducción | 520 |
| 17.3.2. Contaminación de las aguas naturales | 521 |
| 17.3.3. Tratamiento de las aguas | 523 |
| 17.4. Residuos urbanos e industriales | 523 |
| 17.5. Gestión medioambiental | 524 |
| 17.6. Políticas y legislación medioambiental | 525 |
| | |
| TEMA 18. Nociones de prevención de riesgos laborales e higiene industrial | 527 |
| 18.1. Evolución de la seguridad y necesidad de la prevención de riesgos laborales | 529 |
| 18.2. Conceptos básicos de la prevención de los riesgos laborales | 533 |
| 18.2.1. El concepto de prevención | 533 |
| 18.2.2. Las condiciones de seguridad y de salud en el trabajo | 534 |
| 18.2.3. Conceptos de peligro, riesgo y daño | 536 |
| 18.2.4. Tipos de riesgos | 537 |
| 18.2.5. Principios generales de la prevención | 542 |
| 18.3. Principales técnicas de prevención | 543 |
| 18.3.1. Medicina del trabajo | 544 |
| 18.3.2. Seguridad en el trabajo | 546 |
| 18.3.3. Higiene industrial | 547 |
| 18.3.4. Psicología del trabajo | 548 |
| 18.3.5. Ergonomía | 548 |
| 18.3.6. Otras técnicas relacionadas con la prevención | 550 |
| 18.4. La evaluación de los riesgos laborales | 550 |
| 18.5. La gestión de los riesgos laborales | 554 |
| 18.5.1. Integración de la prevención | 555 |

| | |
|---|-----|
| 18.5.2. Órganos especializados en materia preventiva laboral | 556 |
| 18.5.3. Los servicios de prevención | 557 |
| 18.6 Condiciones ambientales e higiene industrial | 561 |
| 18.6.1. Partes de la higiene industrial | 562 |
| 18.6.2. Exposición a agentes químicos | 564 |
| 18.6.3. Exposición a agentes físicos | 567 |
| 18.6.4. Exposición a agentes biológicos | 569 |
| 18.6.5. Control de las exposiciones | 572 |
| 18.7. Políticas y legislación sobre seguridad y salud en el trabajo | 575 |

Tema 2

MÉTODOS BASADOS EN LA PRECIPITACIÓN Y EN LA FORMACIÓN DE COMPLEJOS

2.1. INTRODUCCIÓN

Este tipo de volumetrías tiene como característica general común, la existencia de una reacción volumétrica que conduce a la formación de un compuesto (sal muy poco soluble o un complejo estable) que está «muy poco disociado», de tal forma que, en ambos casos, se dejan en libertad una cantidad pequeñísima de los iones que lo constituyen. La aparición o no de una fase sólida en la disolución permite diferenciar el estudio de estas volumetrías. Gran parte de las reacciones de precipitación, complejación y formación de especies débilmente disociadas satisfacen las exigencias necesarias para poderse aplicar en estas volumetrías, si bien en muchos casos no se dispone de un indicador visual adecuado para poner de manifiesto su punto final. Como se verá más adelante, los métodos potenciométricos son, en general, idóneos para todas las valoraciones de este tipo. La breve discusión que se hace en este tema se limitará, no obstante, a algunos métodos que emplean indicadores visuales.

2.2. VOLUMETRÍAS DE PRECIPITACIÓN

Una volumetría de precipitación consiste en valorar una sustancia con una disolución patrón de un agente precipitante. Cuando la precipitación es completa (lo cual depende de la estequiometría de la reacción) se puede detectar la aparición del exceso de valorante o la desaparición del reactivo. Aparentemente son muchas las reacciones capaces de formar sustancias poco solubles, pero la lenta velocidad de formación de la mayoría de los precipitados, ocasiona que solo se pueda disponer de unos cuantos agentes precipitantes con aplicaciones analíticas cuantitativas. El nitrato de plata es uno de ellos y uno de los más utilizados para la determinación de halogenuros, aniones tipo halógeno (SCN^- , CN^- y CNO^-), mercaptanos (R-SH), ácidos grasos y algunos aniones inorgánicos divalentes.

La aparición de una fase sólida en el seno de un líquido, bien sea por adición de un reactivo que forme un compuesto insoluble con alguno de los iones presentes, bien por sobresaturación de la disolución, recibe el nombre de *precipitación*, denominándose *precipitado*, a la fase sólida que se ha originado.

En medio acuoso, los compuestos considerados como «insolubles» no lo son en sentido estricto, siempre hay una parte —por muy pequeña que sea— que se disuelve hasta que la disolución esté saturada. En ese momento tenemos un doble equilibrio, uno *dinámico*, característico de las disoluciones saturadas, formado entre la parte disuelta y la parte insoluble (en la superficie límite del cristal) y por otro lado un equilibrio *químico* entre la parte disuelta «no disociada», con sus iones inmovilizados, ligados al retículo cristalino, y los iones disociados. Por ejemplo, en el caso del cloruro de plata:



Si aplicamos la ley de acción de masas al equilibrio químico anterior:

$$\frac{[\text{Cl}^-] \times [\text{Ag}^+]}{[\text{AgCl}]} = K$$

La cantidad de sustancia disuelta sin disociar, independientemente de la concentración de la fase sólida, la podemos considerar constante (K'), por tanto, el producto de estas dos constantes será también constante, y se le conoce con el nombre de *Producto de Solubilidad* (P_s):

$$[\text{Cl}^-] \times [\text{Ag}^+] = KK' = P_s$$

Por tanto, podemos decir, que en toda disolución acuosa pura (en ausencia de electrolitos extraños) y saturada de una sal poco soluble, para una temperatura dada, se verifica que el producto de las concentraciones molares totales de los iones originados por dicha sal, (en sentido estricto deberíamos hablar de «actividades») resulta ser constante a esa temperatura. A ésta constante se la denomina «Producto de Solubilidad».

En términos generales, para una sustancia poco soluble, $A_m B_n$, cuya parte disuelta esté disociada:

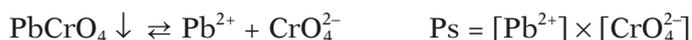
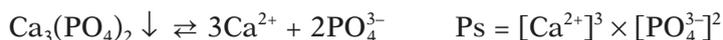


De donde,

$$P_s = [A^{n-}]^m \times [B^{m+}]^n \quad [2.2]$$

Expresión en la que cada concentración iónica, expresada en moles/litro, está elevada a una potencia cuyo exponente es igual al número de moles respectivos que se originan en la disociación de un mol de la sustancia considerada.

Ejemplos:



Dado que el producto de solubilidad rige un equilibrio establecido en una disolución saturada, si éste equilibrio se rompe por disminución de las concentraciones iónicas de la parte disuelta, se disolverá más sólido hasta recuperar el equilibrio; por el contrario, si aumentamos dichas concentraciones, precipitará la parte disuelta hasta alcanzar nuevamente el citado equilibrio. Por lo tanto podemos decir: 1.º Para que una sustancia precipite es necesario que el producto de las concentraciones de los iones formados en su disociación iónica, elevados a sus respectivos coeficientes, sea *mayor que* el valor de su Producto de Solubilidad. 2.º Para que un precipitado se disuelva es necesario que el producto de las concentraciones de los iones formados en su disociación iónica, elevados a sus respectivos coeficientes, sea *menor que* el valor de su Producto de Solubilidad. 3.º Una disolución estará saturada cuando el producto de las concentraciones de los iones formados en su disociación iónica, elevados a sus respectivos coeficientes, sea *igual que* el valor que define su Producto de Solubilidad.

El valor del Producto de Solubilidad, como el de la constante de la ley de acción de masas, solo es constante para una temperatura dada. Como en general la solubilidad de muchas sustancias aumenta con la temperatura, el valor de los productos de solubilidad también aumenta con ella.

Como vimos en la sección 1.6.1, el uso de concentraciones en lugar de actividades, solo es correcto para sales *poco solubles* y en *disolución acuosa pura*. En el caso de sales solubles o en presencia de gran concentración de sales extrañas (efecto salino) es imprescindible el uso de actividades.

En una disolución acuosa pura de una sal poco soluble AB, cuya parte disuelta esté totalmente disociada: $\text{AB} \rightarrow \text{A}^- + \text{B}^+$, la concentración [AB] de la parte disuelta mide la solubilidad «S» en esa disolución acuosa saturada, en moles/litro. Del equilibrio anterior se desprende que esta solu-

bilidad «S» será igual a la concentración del anión $[A^-]$ y a la del catión $[B^+]$, es decir: $S = [AB] = [A^-] = [B^+]$ lo que aplicado a [2.1] nos conduce a:

$$S = [A_m B_n] = \frac{[A^{n-}]}{m} = \frac{[B^{m+}]}{n} \quad [A^{n-}] = mS \quad [B^{m+}] = nS$$

puesto que un mol de $A_m B_n$ origina m moles de A^{n-} y n moles de B^{m+} . Sustituyendo en [2.2] concentraciones por solubilidades tenemos:

$$P_s = (mS)^m \times (nS)^n = m^m \times n^n \times S^{m+n} \quad [2.3]$$

De donde:

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{P_s}{m^m \times n^n}} \quad [2.4]$$

Estas dos últimas expresiones permiten calcular el valor de la constante del Producto de Solubilidad, conocida la solubilidad y viceversa, o bien relacionar las concentraciones iónicas con cualquiera de las otras constantes. Conviene recordar que las solubilidades suelen expresarse en gramos/litro, mientras que las concentraciones iónicas van en moles/litro.

2.2.1. Curvas de valoración. Indicadores

Las curvas de valoración para las reacciones de precipitación se obtienen mediante un método similar al descrito en las volumetrías de neutralización en las que participan electrolitos fuertes, con la única diferencia de que, en este caso, la constante del Producto de Solubilidad, asume el papel que en aquellas jugaba la constante del producto iónico del agua.

La Figura 2.1 muestra la curva de valoración para el ión cloruro (50,00 mL de disolución 0,100 M valorados con nitrato de plata 0,100 M), en la que puede observarse que el hábito de la curva es similar a los obtenidos en el caso de las valoraciones ácido-base.

La reacción es:



Generalmente la detección del punto final de estas valoraciones se pone de manifiesto mediante la acción de indicadores de tipo químico que, bien con un cambio de color o con la aparición o desaparición de turbidez en el seno de la disolución que se está valorando, nos permiten detectar el punto final.

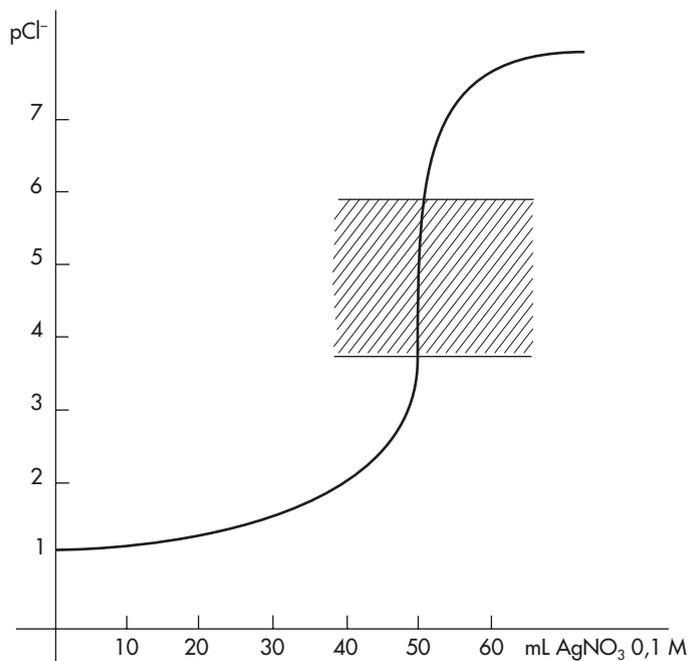


FIGURA 2.1.

Los requisitos que debe reunir un indicador son similares a los que se necesitan para un indicador en una volumetría de neutralización: El color deberá cambiar en un intervalo estrecho de la función «p» del reactivo, y el cambio de color deberá ocurrir dentro del intervalo del tramo casi recto y vertical de la curva de valoración. Como puede apreciarse en la región sombreada de la Figura 2.1, un indicador que posea un intervalo de viraje comprendido entre pCl^- 4 y 6 servirá para poner de manifiesto el punto final de la valoración.

2.2.2. Métodos de valoración

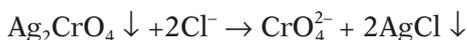
Los tres métodos clásicos, llamados de *Mohr*, *Volhard* y *Fajans*, utilizan indicadores coloreados. En general, estos métodos emplean ión plata como agente valorante, y la detección del punto final se lleva a cabo mediante la formación de un precipitado coloreado o de un color homogéneo en su superficie.

El cromato potásico como indicador es la base del *método de Mohr* en las determinaciones de iones cloruro, bromuro y cianuro. El punto final se determina por la primera formación de un precipitado rojo anaranjado.

do de cromato de plata que aparece cuando la precipitación de la sal de plata se ha completado:



El cloruro de plata es menos soluble que el cromato de plata; este último no puede formarse de modo permanente en la mezcla hasta que la precipitación del ión cloruro como AgCl haya reducido la concentración de éste hasta un valor muy pequeño. Antes del punto final de la valoración, cualquier porción de cromato de plata que se forme temporalmente, debido a un exceso local de ión plata en el seno de la disolución conforme añadimos reactivo valorante, se transformará de inmediato —por reacción con el cloruro de la disolución— en cloruro de plata:



Se utiliza el método de Mohr para determinar cantidades diversas de cloruros, incluso en aguas, siendo el punto final más acusado si se opera bajo luz amarilla.

Este método es aplicable solamente a disoluciones con un pH comprendido entre 7 y 10, ya que el ión cromato es la base conjugada del ácido crómico y, por consiguiente, en disoluciones más ácidas, la concentración de ión cromato es demasiado baja para que se forme el precipitado en el punto de equivalencia. Por otro lado, un pH más alcalino provocaría la precipitación del hidróxido de plata ($P_s = 2,6 \times 10^{-8}$), antes que el cromato de plata.

Las valoraciones de bromuro mediante el método de Mohr son satisfactorias, pero no así las de yoduros ni las de tiocianatos, debido a la excesiva adsorción de estos aniones sobre los precipitados de sus respectivas sales de plata.

Con el *método de Volhard* se puede valorar directamente el ión plata con disolución valorada de tiocianato, apreciándose el punto final al formarse el complejo soluble fuertemente colorado. El ión férrico, que sirve de indicador, se añade al sistema. En condiciones apropiadas, tan pronto como se añade un exceso de ión tiocianato, aparece una coloración roja oscura debido a la reacción de formación del complejo férrico:



Podrían formarse otros complejos de hierro-tiocianato, pero requieren que en el punto final haya una gran concentración de ión SCN^- libre. El color rojo del $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ es lo suficientemente intenso como para que resulte fácil detectar pequeñas concentraciones de él, pese a que el valor de la

constante de equilibrio de la reacción del indicador no es muy favorable. Se ha estimado experimentalmente que la concentración mínima de $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ en disolución que se puede detectar a simple vista es de unos $6,4 \times 10^{-6}$ M. La valoración debe llevarse a cabo en un medio lo suficientemente ácido como para evitar la precipitación del hidróxido de hierro (III).

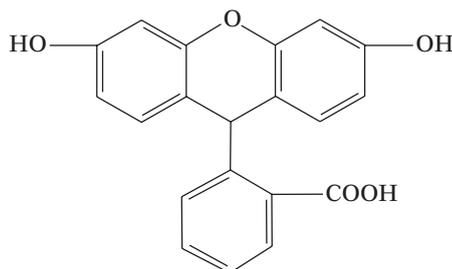
Los haluros pueden también valorarse, pero el procedimiento para su análisis se basa en una valoración indirecta: se añade un exceso de una disolución patrón de ión plata a la disolución de haluro y el exceso de Ag^+ se valora por retroceso con disolución de tiocianato, utilizando catión férrico como indicador.

Con el método de Volhard también se determinan otros aniones que precipitan con sales de plata; sin embargo, para que su análisis sea fiable, la sal de plata del anión que va a determinarse deberá ser más insoluble que el AgSCN .

El método de Fajans, se basa en la utilización de los llamados *indicadores de adsorción*, que son compuestos orgánicos que tienden a adsorberse sobre la superficie del sólido durante la valoración por precipitación. Teóricamente, la «adsorción» o «desorción», ocurre cerca del punto de equivalencia dando como resultado, no solo un cambio de color sino también, la *transferencia de color* desde la disolución hacia el sólido o viceversa.

Fajans y sus colaboradores encontraron que algunos iones orgánicos son fuertemente adsorbidos sobre ciertos precipitados, dando lugar a un cambio de color que permite determinar el punto final de una valoración por precipitación.

La *fluoresceína* es un indicador típico de adsorción de gran utilidad en la valoración de ión cloruro mediante disolución de nitrato de plata. En disolución acuosa el indicador, ácido débil, se disocia parcialmente en iones hidrógeno y anión fluoresceinato de color verde amarillento. Este anión forma sales de plata de color rojo brillante. Es de advertir que en las condiciones de uso como indicador su concentración nunca es suficiente como para que precipite como fluoresceinato de plata.



Fluoresceína

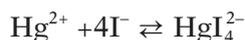
En las primeras etapas de la valoración las partículas coloidales de cloruro de plata están cargadas negativamente, debido a la adsorción de los iones Cl^- en exceso, por formación de la capa de «contraión» por parte de los cationes (se puede representar así: $\text{AgCl} \cdot \text{Cl}^- : \text{K}^+$). Los aniones del colorante son repelidos de la superficie de las partículas coloidales por repulsión electrostática, imprimiendo un color verde amarillento a la disolución. Pasado el punto de equivalencia, las partículas de cloruro de plata adsorben fuertemente a los iones plata y adquieren una carga positiva; por lo que ahora los iones fluoresceinato son atraídos hacia la capa contraria que rodea a cada partícula de cloruro de plata: ($\text{AgCl} \cdot \text{Ag}^+ : \text{Fluoresceinato}^-$).

El resultado es la aparición del color rojo del fluoresceinato de plata «en la capa superficial de la disolución que rodea al sólido.» Es necesario señalar que el cambio de color, en este caso, se debe a un proceso de adsorción y no de precipitación, pues en estas condiciones nunca se alcanza el valor del Producto de Solubilidad del fluoresceinato de plata.

La fluoresceína y sus derivados son ácidos débiles pero de intensidades variables. Su acción, pues, estará influida por la concentración de iones hidrógeno en la disolución. En la valoración de cloruros, utilizando fluoresceína como indicador, el pH debe estar comprendido entre 7 y 10. La *diclorofluoresceína* es un ácido más fuerte que el anterior y puede por ello utilizarse en medios débilmente ácidos. La *tetrabromofluoresceína* (eosina), ácido aun más fuerte, puede utilizarse en disoluciones incluso de pH 2, y resulta adecuada para la valoración de bromuro, yoduro y tiocianato mediante ión plata.

2.3. VOLUMETRÍAS DE FORMACIÓN DE COMPLEJOS

Las volumetrías de formación de complejos con reactivos inorgánicos figuran entre las más antiguas de los métodos volumétricos. Por ejemplo, la valoración yodométrica del mercurio (II):



fue descrita por primera vez en 1833. Existen diferentes procedimientos que utilizando reactivos inorgánicos, permiten realizar determinaciones tales como: cianuro mediante nitrato de plata (método de Liebig), cianuro y cloruro conjuntamente en la misma disolución (combinación de los métodos de Liebig y Volhard), utilizando disolución patrón de nitrato de plata, así como iones cobre y níquel (separadamente) con cianuro, etc.