

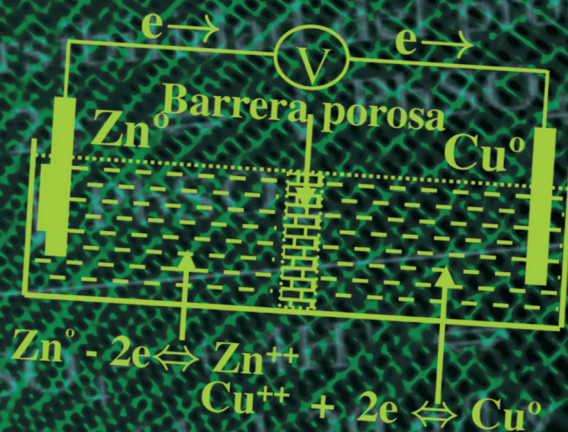
EQUILIBRIOS QUÍMICOS

Dr. Jesús Sanz Asensio

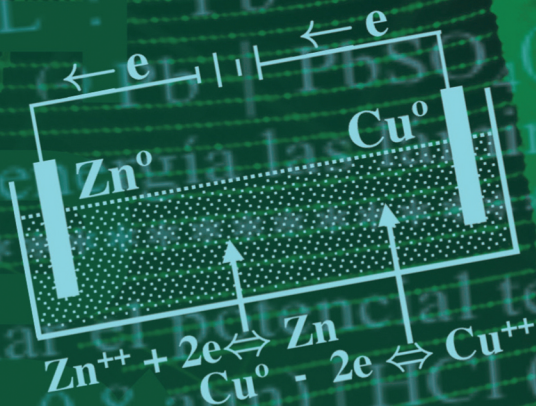
Teoría

Ejercicios resueltos

Química

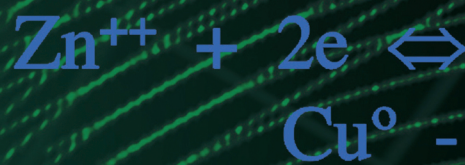


Pila Electroquímica



Pila Electrolítica

Prácticas



QUÍMICA

EQUILIBRIOS QUÍMICOS

TEORÍA, EJERCICIOS RESUELTOS Y PRÁCTICAS.

Autor: Dr. Jesús Sanz Asensio,
Profesor Acreditado por el Consejo de Universidades a Catedrático de Universidad.
(Universidad de La Rioja)
E-mail: jesus.sanz@unirioja.es

Contenido del CD descargable desde:

www.visionnet-libros.com/extra/9788415965305_equilibrios/

Usuario: [q_9788415965305](#)

Contraseña: [#f4do@M2](#)



Depósito Registro Propiedad Intelectual: Referencia: 07/2013/53 (Fecha LO-17/04/2013)

Reservados todos los derechos. Queda rigurosamente prohibida, sin la autorización de los titulares del Copyright bajo las sanciones establecidas de las leyes, la reproducción parcial o total de esta obra por cualquier medio o procedimiento incluidos la reprografía y el tratamiento informático.

2013 QUÍMICA. EQUILIBRIOS QUÍMICOS. TEORÍA, EJERCICIOS RESUELTOS Y PRÁCTICAS.

2013 Editorial: Visión Libros
C/Magnolias 35 bis 28029 Madrid. España
Web: www.visionlibros.com Tel: 0034 91 3117696

Registro Legal: : M-22350-2013

ISBN (Papel): 978-84-15965-29-9
ISBN (ebook): 978-84-15965-30-5

Disponible en Papel y ebook

Dedicatoria: A los estudiantes que se inician en la Química

La finalidad de este libro es ayudar en lo posible a los estudiantes que comienzan sus estudios en Química con conceptos relacionados con Equilibrios Químicos, a los estudiantes que inician sus estudios universitarios de Grado (Grado de Química, Grado de Enología, etc.), Ingenierías, Ciencias Experimentales, ... y de forma especial a los estudiantes que inician sus estudios en Química Analítica.

El objetivo fundamental es dar conocimiento de la base necesaria para iniciar unos estudios químicos que permitan entender e interpretar los mecanismos de los procesos que tienen lugar en los Equilibrios Químicos que se producen en disoluciones acuosas utilizadas en los análisis químicos, clásicos o instrumentales, desde el muestreo hasta la propia cuantificación de la muestra o su introducción en el instrumento adecuado para la realización del análisis.

Se puede utilizar el dicho “Una vivienda no se puede empezar por el tejado” para realizar una comparación de la construcción de una Vivienda Unifamiliar (Conocimientos que aporta el libro) en una Urbanización (Conjunto de toda la Ciencia Química) y exponer el contenido del libro. Obviamente, una vivienda se debe empezar con unos cimientos sólidos como son los conocimientos previos de la química con la adecuada nomenclatura química para entender los Productos Químicos que se utilizan, la forma en que las especies químicas participan en las reacciones en disolución, la cuantificación rigurosa de las disoluciones y lo que es un Equilibrio Químico.

La Vivienda con sus cimientos se construye con cuatro robustas columnas, como ocurre con los cimientos de la Química en disolución que incluyen cuatro columnas clave: los Equilibrios Ácido-Base, los Equilibrios de Formación de Complejos, los Equilibrios de Oxidación-Reducción y los Equilibrios Heterogéneos con formación de compuestos poco solubles para realizar un estudio de sus solubilidades y tener conocimiento de su tamaño y características. Las columnas se unen con las paredes, al igual que se relacionan o se comparan los cuatro equilibrios, para finalizar con una superficie o techo que en los Equilibrios se denominan Equilibrios Concurrentes.

La Vivienda se cubre con un tejado para evitar goteras, que son las posibles lagunas que pueden surgir con la teoría de un estudio teórico y que se intentan evitar con numerosos Ejercicios teórico-prácticos resueltos y con una exposición de unas Prácticas de laboratorio.

La construcción de la Vivienda se concluye con unas ventanas acristaladas que permiten ver la Urbanización, como es una exposición bibliográfica específica que permite poder ampliar los conocimientos expuestos en el libro.

Para concluir, una vez finalizada la Vivienda se colocan los electrodomésticos, muebles y alimentos, que corresponden a los aparatos, material y productos que se utilizan en las reacciones y prácticas de laboratorio que se detallan en el libro, a la vez que se cuelgan unos cuadros que la hacen más atractiva y que en el libro son las representaciones gráficas, los cuadros y figuras que aclaran los conceptos teóricos de los Equilibrios Químicos a la vez que permiten facilitar su aprendizaje y su posterior utilización práctica.

Con el libro se adjunta un CD que contiene todos los cuadros, figuras y representaciones del libro realizados en PowerPoint, unas hojas de cálculo Excel para facilitar la resolución de ejercicios prácticos y unas hojas Excel para control de datos y resultados de las Prácticas de laboratorio que se han seleccionado y que pueden ser modelo para cualquier práctica que se quiera realizar.

Jesús Sanz Asensio

TEMA I: PRODUCTOS QUÍMICOS Y REACCIONES QUÍMICAS

Introducción

Cuando la finalidad de un libro es exponer los conceptos necesarios para comprender los mecanismos de los equilibrios químicos en disolución acuosa, es conveniente recordar o presentar los fundamentos en los cuales se basan. Por ello se incluye un tema resumido de los productos químicos y de las reacciones químicas.

I-1.- Productos Químicos.

Es un hecho conocido que la base fundamental de la química está basada en un número muy elevado de sustancias diferentes que se denominan *Productos Químicos* y que se distinguen por tener unas propiedades características, según su composición, relacionadas en algunos aspectos con la presión y temperatura.

Estos productos químicos, de forma general, se clasifican en dos grandes grupos que son los *Elementos* y los *Compuestos Químicos*.

Los *Elementos* son aquellas sustancias que no pueden descomponerse en otras especies más sencillas y son los constituyentes elementales de toda la materia y se agrupan científicamente en la denominada Tabla Periódica. En su existencia real, se pueden distinguir las especies atómicas (hierro (Fe), cobre (Cu), sodio (Na), plata (Ag), oro (Au), cinc (Zn), ...) y las moleculares (oxígeno (O₂), hidrógeno (H₂), cloro (Cl₂), ...).

Los *Compuestos Químicos* son sustancias formadas por dos o más elementos y pueden existir en la naturaleza (yeso (CaSO₄·2H₂O), pirita (FeS₂), feldespato (AlKSi₃O₈), cinabrio (HgS), ...) o bien pueden ser artificiales obtenidos mediante una transformación química como el amoníaco (obtenido a partir de nitrógeno e hidrógeno) o el ácido sulfúrico (obtenido en cámaras de plomo con dióxido de azufre, vapores nitrosos, oxígeno y agua). Algunos, una vez obtenidos, pueden descomponerse en función de las condiciones que tengan.

Por otra parte, dentro de la Química se ha establecido una clasificación para los compuestos en el sentido de separar los llamados compuestos *orgánicos*, compuestos del carbono, de los *inorgánicos* o compuestos sin carbono. La constitución fundamental de los orgánicos está basada en los elementos C, H y O y muchos de ellos son artificiales o sintéticos. Los inorgánicos tienen la base de los elementos de la tabla periódica, incluyendo los derivados de los carbonatos y óxidos de carbono.

Respecto al estado y aspecto físico de los elementos y compuestos químicos indicar que es una característica peculiar individual y pueden ser sólidos (Au, .., BaSO₄, ..), líquidos (Br₂, .., H₂SO₄, ..) o gaseosos (H₂, O₂, Cl₂, .., NH₃, CO₂, ..). Para conocer sus características, su comportamiento individual o su manejo se aconseja buscar en la bibliografía adecuada o teclear en Google (Internet) el nombre de la especie química para encontrar las propiedades que presentan, aisladamente, tanto los elementos como los compuestos químicos.

En un laboratorio químico el almacenaje se realiza en armarios normales o especiales en función de las características químicas que tengan las especies. Igualmente, según sean sus propiedades químicas, hay que destacar la necesidad de realizar un perfecto control de vertido cuando se realiza una reacción química, tanto de las materias primas sobrantes, como de los productos obtenidos no deseados.

De forma general a un *Elemento* o a un *Compuesto Químico* se les suele denominar indistintamente especie química o compuesto químico y hay que tener en cuenta que cada especie tiene unas propiedades que pueden ser modificadas sensiblemente cuando se pongan en un medio diferente al suyo, como puede ser una disolución acuosa.

I-2.- Transformación química: Reacción Química y Ecuación Química.

Normalmente la Química está íntimamente relacionada con transformaciones entre elementos y/o compuestos químicos y por ello hay que distinguir dos conceptos importantes relacionados con el concepto transformación, como son la Reacción Química y la Ecuación Química.

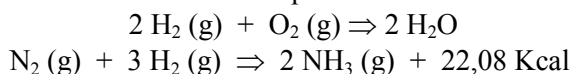
I-2.1.- Reacción Química

Dos observaciones muy comunes son que el hierro en contacto con el aire se oxida y mancha y que el gas butano cuando arde y se quema en una cocina genera vapor de agua que se condensa. Estos procesos son transformaciones de un elemento y de un compuesto químico que de forma general se denominan transformaciones químicas y de forma individual “Proceso químico o Reacción química”. Su estudio e interpretación es el interés principal de toda la Química y presenta una gama muy extensa.

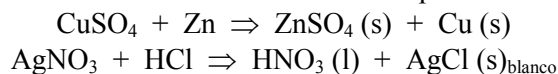
En principio, en las reacciones es normativa indicar el aspecto físico de los compuestos que participan con su inicial en un paréntesis, sólido (s), líquido (l) o gaseoso (g), y de forma especial cuando el/los compuesto/s formado/s es/sean un precipitado sólido o un compuesto gaseoso.

En la Química existen varios tipos de transformaciones o reacciones. Se pueden citar los conceptos:

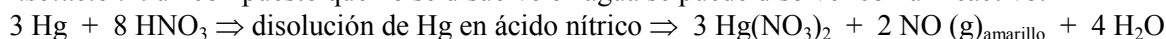
⇒ “Combinación”: reacción en la cual dos o más compuestos forman una única especie:



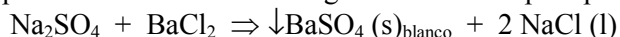
⇒ “Desplazamiento”: reacción donde uno o más elementos se desplazan de un compuesto a otro:



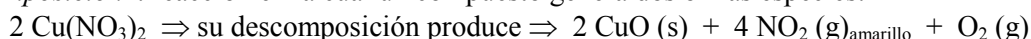
⇒ “Disolución”: un compuesto que no se disuelve en agua se puede disolver con un reactivo:



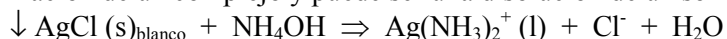
⇒ “Precipitación”: un compuesto con un reactivo antagónico forma un precipitado (compuesto sólido):



⇒ “Descomposición”: reacción en la cual un compuesto genera dos o más especies:



⇒ “Complejación”: formación de un complejo y puede ser una disolución de un sólido:



⇒ “Reagrupamiento interno” o “Cambio isomérico”: reacción donde un compuesto se transforma en otro compuesto sin producirse otras especies:



Como se puede observar en las reacciones expuestas los compuestos iniciales se han separado de los finales con signo que es una flecha ($\rightarrow$ o $\Rightarrow$) lo que indica que el proceso es irreversible. Cuando el proceso es reversible (los productos formados reaccionan entre si y dan origen a los productos originales), como es el caso de los equilibrios químicos se indica con dos flechas en sentido contrario paralelas o bien superpuestas ($\leftrightarrow$ o $\rightleftharpoons$) y excepcionalmente se pueden escribir con un signo igual (=).

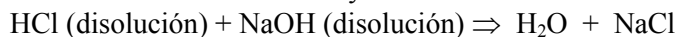
En la escritura de un proceso químico los compuestos que generan la reacción se escriben a la izquierda del signo y se denominan “Reactivos” para diferenciarlos de las especies finales que se originan en la misma que se denominan “Productos de la reacción” y que se escriben a la derecha del signo. Por lo tanto, una reacción química se produce cuando uno o varios reactivos generan uno o varios productos de reacción y con ello se realiza una transformación de la materia que puede producir un cambio en las propiedades físicas del

sistema como pueden ser un desprendimiento de un gas ($\uparrow \text{CO}_2$, $\uparrow \text{NH}_3$, $\uparrow \text{H}_2\text{S}$, $\uparrow \text{SO}_2$, ...), la formación de un sólido ($\downarrow \text{AgCl}$, $\downarrow \text{HgS}$, $\downarrow \text{BaSO}_4$, ...), un cambio de color o una diferencia térmica (sorción o desprendimiento de calor). Estos cambios físicos pueden ser utilizados en algunos casos para identificar o cuantificar una especie mediante una reacción química. Si no se observa ninguna variación en el sistema se hace un análisis químico para comprobar si se han producido y/o se han generado sustancias diferentes a los reactivos.

I-2.2.- Ecuación Química.

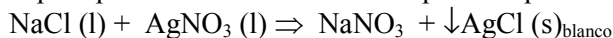
En las transformaciones o reacciones anteriores se puede observar que las especies que participan se escriben en forma atómica, si son elementos, o en forma molecular si son compuestos químicos. Químicamente, cuando en una reacción participan compuestos químicos formados por dos o más elementos puede ocurrir que no todos sus integrantes sean partícipes de la reacción y es necesario conocer las especies que la realizan, es decir, si es la molécula global o es alguno de sus componentes los que intervienen en la misma. Con esta consideración, cuando en un proceso químico o transformación o reacción se escriben únicamente las especies que participan, se dice que es la expresión del “*Mecanismo Químico*” y a la escritura se le denomina “*Ecuación química*” o bien por su aplicación en un análisis, “*Reacción Analítica*”. Ejemplos:

A) En el proceso químico entre el ácido clorhídrico y el hidróxido sódico la reacción química es:

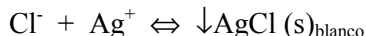


Es un proceso ácido base en el cual los cloruros del HCl y el sodio del NaOH no participan y por ello la ecuación química se escribe: $\text{H}^+ + \text{OH}^- \Rightarrow \text{H}_2\text{O}$

B) Si a una disolución de cloruro sódico se le añaden unas gotas de disolución de nitrato de plata en el proceso químico se observa un precipitado blanco. La reacción química que se escribe es:



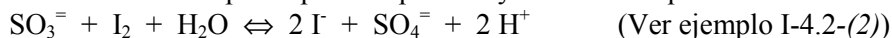
Sin embargo, es un proceso de precipitación en el que los iones sodio del NaCl y los iones nitrato del AgNO_3 no participan y la ecuación química que se debe escribir es:



C) Si a una disolución acuosa de sulfito sódico se le adicionan unas gotas de yodo (análisis de sulfitos) se observa una decoloración de las gotas de yodo. En este proceso se pueden escribir dos reacciones químicas, teóricamente:



En ambas reacciones una molécula de Na_2SO_3 reacciona con una de I_2 y la diferencia entre ambas son los productos y por ello es necesario conocer con exactitud química los productos reales que se originan. Para solucionar el problema se debe escribir la reacción correcta del mecanismo que es la ecuación química o reacción analítica. Al ser un proceso de oxidación-reducción (redox) entre el ion sulfito y la molécula de yodo, el sodio del sulfito sódico no participa en el proceso y la ecuación química o mecanismo es:



Se puede observar en el mecanismo dos aspectos químicos importantes:

1º) Los dos átomos generados de iones hidrógeno encajan tanto en la molécula de sulfato (poner ácido sulfúrico) o encajan con los dos yoduros generados (escribir dos ácidos yodídricos) y estas dos posibilidades avalan teóricamente las dos escrituras de reacción química escritas anteriormente.

2º) Cuando hay varias opciones de escritura en los productos de la reacción química, como el caso expuesto, es consecuencia de que los productos escritos no existen químicamente en la disolución final que se produce en el proceso y ello es debido a que son sus iones los que están presentes y no las moléculas. Para estos casos, obviamente no se debe escribir la reacción química y se debe utilizar la ecuación química indicativa del mecanismo real.

Conclusiones: 1ª.- La ecuación química, que representa químicamente el mecanismo químico real, es la que establece los productos de la reacción y los números que figuran tanto en las fórmulas reaccionantes como en los productos obtenidos, son los que se utilizan para las cuantificaciones químicas del proceso y por ello son denominados *coeficientes estequiométricos* que establecen la llamada *estequiometría* de la reacción analítica.

2ª.- Aunque normalmente se habla de reacción química cuando tenemos un proceso químico, hay que resaltar y saber distinguir que todas las ecuaciones químicas son reacciones químicas, pero no todas las reacciones químicas son ecuaciones químicas y éstas últimas son las que se deben utilizar para las cuantificaciones y expresar los mecanismos de reacción. La reacción química expresa los reactivos que se utilizan.

I-2.2-1.- Aplicación de la Ecuación Química o Reacción Analítica.

Como se ha indicado, la Ecuación Química es la expresión del mecanismo que tiene lugar en un proceso químico y que en muchos casos este mecanismo se utiliza para la identificación y/o cuantificación de una especie química. Por ello también se le denomina *Reacción Analítica*.

Las aplicaciones y utilizaciones de la Ecuación Química tienen un apartado particular muy importante que comprende los numerosos e importantes casos en los cuales la Ecuación Química se utiliza para la formación y/o identificación y/o cuantificación de una especie o compuesto determinado. En estos casos, no se llaman reactivos a todos los compuestos que figuran a la izquierda del signo de la expresión sino que hay un *reactivo* que reacciona con una especie que se analiza o se transforma, produciéndole un cambio físico-químico y que puede originar una *señal química o analítica* (fundamento del análisis). A la especie con la cual reacciona y que origina la señal se le denomina *analito*. Además, aparte de la existencia de un reactivo y de un analito, que reaccionan entre sí para dar una señal, existe un medio acuoso imprescindible para que la reacción se produzca que puede ser ácido, básico o neutro y que se establece con unos compuestos químicos que también figuran a la izquierda del signo de la expresión de la ecuación química.

Por lo indicado los compuestos químicos, intérpretes del proceso químico o de una reacción química, en una Ecuación Química o Reacción Analítica son:

1º - *Reactivo*: compuesto químico que reacciona con una especie que se transforma o se analiza (cualitativa o cuantitativamente) originando un cambio físico-químico en dicha especie. Es la base del origen de la “*señal química o analítica*”.

2º - *Analito*: especie que reacciona con el reactivo y que origina la “*señal química o analítica*”. Puede ser un elemento químico (*hierro* en un vino, *níquel* en un mineral, *cobre* en una aleación, ...) o un compuesto químico (*dióxido de azufre o sulfuroso* en un vino, contenido de *nitratos* en un agua, ...).

Indicar que normalmente el analito no está aislado sino que es un componente de una muestra que se analiza. A la muestra objeto del análisis se le denomina “*Matriz*” (en los ejemplos anteriores la matriz es el vino, el mineral, la aleación y el agua). En un estudio de cuantificación de una muestra o matriz es importante la toma de una fracción de muestra para tener unos resultados reproducibles y generar en ella el proceso químico que representa la ecuación química para producir la señal química ideal; a esta fracción se la denomina químicamente “*Alicuota*”. Desde el punto de vista analítico en una reacción producida en toda la matriz (reacción del analito en presencia de todos sus componentes) es importante tener en cuenta que la muestra puede producir el llamado “*efecto matriz*”, que es la modificación de la señal química del analito por la presencia de los componentes de la muestra respecto a la señal que tiene el analito estando aislado. El efecto matriz como modificación de la señal química analítica (generalmente es un aumento) hay que diferenciarlo de otra posibilidad de variación de señal que se puede producir individualmente por alguno de los componentes de la muestra; para diferenciar ambas variaciones de señal, al componente o componentes que modifican la señal química analítica se le/s denomina “*Interferencia/s*”. La variación de la señal debida a una interferencia puede ser “positiva” (incrementa la señal) o “negativa” (disminuye la señal). Por ejemplo, el cobalto en un mineral es una interferencia positiva en el análisis de níquel en el mineral.

3º - *Medio de la reacción*: Normalmente los procesos químicos, especialmente en sus aplicaciones analíticas, requieren un determinado medio que obligatoriamente debe ser indicado en la ecuación química del proceso. El medio puede ser formado de diferentes maneras y los más importantes son:

- * Un medio acuoso neutro. En la ecuación química figuran moléculas de H_2O .
- * Un medio acuoso de ácidos fuertes (sulfúrico (H_2SO_4), nítrico (HNO_3), clorhídrico (HCl), ...) que en la ecuación química se indica con protones (H^+ o H_3O^+) al estar totalmente disociados los ácidos.
- * Un medio acuoso de ácidos débiles (acético (HAcO), fosfórico (H_3PO_4), ...) que en la ecuación química se indica con la molécula del ácido por no estar disociado mayoritariamente.
- * Un medio de bases fuertes (hidróxido sódico (NaOH), hidróxido bórico (Ba(OH)_2), ...) que en la ecuación química se indica con iones OH^- al estar totalmente disociadas las bases.
- * Un medio de bases débiles (amoníaco (NH_4OH), bases orgánicas, ...) que en la ecuación química se indica con la molécula de la base por no estar disociada mayoritariamente.
- * Un medio tamponado ácido (HAcO/AcO^- , ...), básico ($\text{NH}_4\text{OH/ NH}_4^+$, ...) o neutro ($\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$, ...), que en la ecuación química se indica con los componentes del tampón utilizado.

4º - *Productos de la ecuación química*: Es la denominación general de todas las especies en las cuales se transforman el reactivo, el analito y el medio y que figuran a la derecha del signo de la expresión. Es decir, son las transformaciones de los denominados reactivos en la reacción química.

I-3.- Estequiometría. Leyes de las combinaciones químicas.

Si en griego *Stoicheion* significa elemento, la palabra *Estequiometría* deriva del griego con el significado literal de *medida de los elementos*. La Estequiometría se utiliza en las ecuaciones químicas para realizar las cuantificaciones de los elementos y/o compuestos químicos que participan en el proceso a partir de sus fórmulas y utilizando sus masas atómicas o moleculares. Para entender y aplicar la estequiometría química es necesario utilizar los *principios o leyes de las combinaciones químicas*.

I-3.1.- Ley de la conservación de la materia. Reactivo Limitante y Reactivo Excedente.

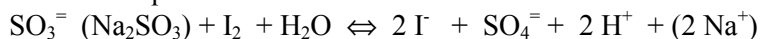
Esta ley se establece para todos los compuestos químicos que participan en un proceso químico para indicar que *“la materia de los elementos químicos ni se crea ni se destruye, simplemente se transforma”*. Esto significa que *“la masa de un elemento en las especies reaccionantes es igual a la masa de ese elemento en los productos de la reacción”* y supone que *“la masa total de las sustancias originadas en un proceso químico es igual a la masa total de las masas reaccionantes”*.

Aplicando la ley en términos químicos a un proceso, implica que el número de átomos de un elemento que figure en todos los reaccionantes debe ser igual al número de átomos de ese elemento en todos los productos originados en el proceso. Igualar los números de átomos de todos los elementos que participan en la reacción química o ecuación química es realizar la llamada *estequiometría del proceso* y se expresa colocando los números correspondientes delante de las fórmulas de cada especie en la escritura del proceso, para igualar el número de átomos constituyentes en los reactivos y en los productos originados. Estos números son los que se denominan *coeficientes estequiométricos*.

Cuando la estequiometría se realiza y se aplica en una ecuación química de un proceso es cuando se pueden realizar las cuantificaciones necesarias del mismo puesto que se fija el número de átomos o moléculas que reaccionan entre sí y el número de átomos o moléculas de productos que se generan en el proceso químico.

Cuando en un proceso todos los reactivos se consumen de forma completa, exacta y simultánea, de acuerdo con sus coeficientes estequiométricos, se dice que los compuestos están en *proporciones estequiométricas*. Es el caso de las cuantificaciones que se realizan en los análisis volumétricos.

Por ejemplo, en el proceso citado entre el sulfito sódico y el yodo que es una reacción analítica volumétrica (yodimetría) tiene como ecuación química la reacción:

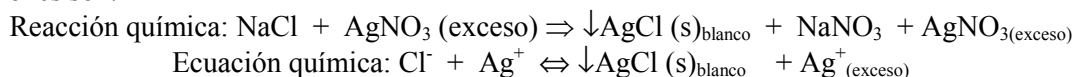


En proporciones estequiométricas (su punto final se fija con una coloración de la disolución), una molécula de sulfito (1 peso molecular = 80,06 g) o una molécula de sulfito sódico (1 peso molecular = 252,10 g) reacciona con una molécula de yodo (2 pesos atómicos de yodo = $126,9044 \times 2 = 253,8088$ g) y se generan

dos átomos de yoduro ($2 \times 126,9044 = 253,8088$ g), una molécula de $\text{SO}_4^{=}$ (1 peso molecular = 96,06 g) y 2 átomos de hidrógeno ($2 \times 1,008 = 2,016$ g).

Si se escribe una de sus reacciones químicas indicadas (ej. $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow 2 \text{NaI} + \text{H}_2\text{SO}_4$) se puede hablar cuantitativamente de los reactivos (una molécula de sulfito sódico (1 peso molecular = 252,10 g) reacciona con una molécula de yodo (2 pesos atómicos de yodo = $126,9044 \times 2 = 253,8088$ g)), pero nunca de las moléculas de los productos, puesto que en este caso y en otros similares no existen en la disolución debido a que el NaI y el H_2SO_4 al estar totalmente disociados en sus iones no existen como moléculas.

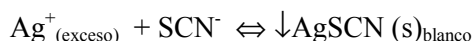
Realizar y aplicar la estequiometría a un mecanismo químico es simplemente considerar que la masa de los elementos que participan no se modifica y está ajustada con las formulas o moléculas que están incluidas en la ecuación química. Sin embargo, en muchos casos para realizar un proceso químico completo para uno de los reactivos (normalmente es el analito) es necesario adicionar un exceso de otro reactivo. Por ejemplo, para precipitar todos los cloruros de una muestra de sal (NaCl) disuelta se adiciona un exceso de nitrato de plata y las reacciones son:



En estos procesos y otros similares en los cuales hay un exceso de un reactivo, a la especie que se consume por completo se le denomina “*Reactivo Limitante*” porque limita cuantitativamente las cantidades de los productos que se forman y al reactivo que se añade en exceso se le denomina “*Reactivo Excedente*”.

Ejemplo: Si a dos moléculas de NaCl ($5 \times 58,44_{(\text{PM NaCl})} = 116,88$ g) se adicionan 2,5 moléculas de AgNO_3 ($2,5 \times 169,87_{\text{PM}} = 424,675$ g) se forman 2 moléculas de AgCl ($2 \times 143,32_{\text{PM AgCl}} = 286,64$ g) quedando un exceso aproximado de 0,5 moléculas/átomos de Ag^+ . Los iones cloruro del cloruro sódico son el reactivo limitante del proceso y obviamente los iones plata del nitrato de plata son el reactivo excedente.

Por su sencillez, tener un reactivo limitante y un reactivo excedente en una reacción química se utiliza en química para conseguir que una reacción se produzca de forma completa o con el máximo rendimiento para el especie limitante. Se aplica en síntesis químicas (orgánicas e inorgánicas), análisis cualitativos, análisis gravimétricos (medida de la masa de un precipitado total de una especie) o para realizar algunos análisis volumétricos cuantitativos (valoraciones por retroceso) donde el exceso que se añade del reactivo excedente es exacto y se puede cuantificar dicho exceso con otro reactivo, por ejemplo en el caso expuesto del NaCl, un exceso exacto de plata añadido se puede cuantificar con el reactivo tiocianato potásico (KSCN) utilizando otra reacción analítica:



I-3.2.- Ley de proporciones definidas o ley de la composición constante

Fue establecida por Louis Joseph Proust en 1801 para indicar que “*cuando dos o más elementos químicos se combinan para formar un compuesto químico lo hacen en una relación de peso invariable*”. Químicamente supone que todas las muestras de un compuesto tienen la misma composición o bien que tienen las mismas proporciones de los elementos que lo constituyen en términos de masa (gramos).

Esta ley permite establecer los *Factores de masa* de los elementos constituyentes de un compuesto químico respecto al propio compuesto que los contiene y viceversa. Los factores son un tanto por uno (contenido en una unidad) entre los elementos constituyentes y el compuesto, lo que significa que el *factor de masa de un elemento en un compuesto* son los gramos de elemento que contiene un gramo de compuesto químico y el *factor de masa de un compuesto respecto a un elemento* son los gramos de compuesto químico que contienen un gramo de uno de sus elementos constituyentes. Ambos factores, permiten establecer la estequiometría entre los elementos constituyentes de un compuesto químico y el propio compuesto y viceversa.

$\text{Factor de masa del elemento}_{(\text{Elemento/Compuesto})} = \frac{n^\circ \text{ de elementos en el compuesto} \times \text{peso atómico del elemento}}{\text{Peso de la molécula del compuesto}}$
--

$$\text{Factor de masa del compuesto}_{(\text{Compuesto} / \text{Elemento})} = \frac{\text{Peso de la molécula del compuesto}}{n^{\circ} \text{ de elementos en el compuesto} \times \text{peso atómico del elemento}}$$

Ejemplo I-3.2-(1).- Calcular los factores masa en el CaCO_3 .

$$\begin{aligned} \text{Factor}_{(\text{Ca} / \text{CaCO}_3)} &= \frac{P.\text{at. Calcio}}{\text{PM CaCO}_3} = \frac{1 \times 40,08}{100,09} = 0,4004 \text{ g} & \text{y} & \text{Factor}_{(\text{CO}_3^- / \text{CaCO}_3)} = \frac{\text{PM CO}_3^-}{\text{PM CaCO}_3} = \frac{1 \times 60,01}{100,09} = 0,5996 \text{ g} \\ \text{Factor}_{(\text{CaCO}_3 / \text{Ca})} &= \frac{\text{PM CaCO}_3}{P.\text{at. Calcio}} = \frac{100,09}{1 \times 40,08} = 2,497 \text{ g} & \text{y} & \text{Factor}_{(\text{CaCO}_3 / \text{CO}_3^-)} = \frac{\text{PM CaCO}_3}{\text{PM CO}_3^-} = \frac{100,09}{1 \times 60,01} = 1,668 \text{ g} \end{aligned}$$

Ejemplo I-3.2-(2).- Con los valores del ejemplo I-3.2-(1), calcular los gramos de calcio que hay en 125,0 gramos de CaCO_3

$$0,4004 (\text{g Ca} / \text{g CaCO}_3) \times 125,0 \text{ g CaCO}_3 = 50,0 \text{ g de calcio que hay en } 125,0 \text{ g de CaCO}_3$$

Ejemplo I-3.2-(3).- Con los valores del ejemplo I-3.2-(1):

- Cuántos gramos máximos se pueden obtener de CaCO_3 con 40,0 g de calcio
- Cuántos gramos máximos de CO_2 se pueden obtener con 100,0 g de CaCO_3

$$a) \quad 2,497 (\text{g CaCO}_3 / \text{g Ca}) \times 40,0 (\text{g Ca}) = 99,88 \text{ g de CaCO}_3 \text{ que se pueden obtener con } 40,0 \text{ g}$$

$$b) \quad 0,5996 (\text{g CO}_3^- / \text{g CaCO}_3) \times 100,0 \text{ g CaCO}_3 = 59,96 \text{ g de CO}_3^- \text{ que hay en } 100,0 \text{ g de CaCO}_3$$

$$59,96 \times \frac{1}{60,01} = 0,9992 \text{ moléculas de CO}_3^- = 0,9992 \text{ moléculas de CO}_2$$

$$0,9992 \times 44,01_{\text{PM}(\text{CO}_2)} = 43,97 \text{ g de CO}_2 \text{ que se obtienen con } 100,0 \text{ g de CaCO}_3$$

I-3.3.- Ley de proporciones múltiples

Establecida por John Dalton en 1803 como resultado de su teoría atómica (*) indica que *las masas de un elemento que se unen con las masas de otro elemento para formar dos o mas compuestos están en una relación de números enteros sencillos.*

(*) La teoría atómica de John Dalton se basa en los siguientes supuestos:

- Los elementos químicos están formados por átomos con partículas separadas y son indestructibles.
- Los átomos de un mismo elemento son iguales en masa y en todas sus propiedades.
- Los átomos de distintos elementos tienen diferentes masas y propiedades.
- Los compuestos químicos se forman por la unión de átomos de los correspondientes elementos y las combinaciones se realizan en una relación numérica sencilla.

Ejemplo 1º.- El cobre y el oxígeno pueden formar CuO (PM= 79,54 g) y Cu_2O (PM= 143,08 g). Los factores de masa permiten calcular los gramos de Cu (P.at. = 63,54 g) que se combinan con un gramo de oxígeno (P.at. = 16,0) en ambos compuestos:

⇒ En el CuO , un gramo de oxígeno se combina con $(1/16,0) \times 79,54 = 4,97125 \text{ g}$ de CuO que suponen $(4,97125/79,54) \times 63,54 = 3,97125 \text{ g}$ de cobre.

⇒ En el Cu_2O un gramo de oxígeno se combina con $(1/16,0) \times 143,08 = 8,9425 \text{ g}$ de Cu_2O que suponen $(8,9425/143,08) \times (2 \times 63,54) = 7,9425 \text{ g}$ de cobre = $2 \times 3,97125 \text{ g}$ de cobre.

Las combinaciones del oxígeno con el cobre están en la relación de 1 a 2 en $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$.

Ejemplo 2º.- El azufre y el oxígeno pueden formar SO_2 (PM= 64,06) y SO_3 (PM= 80,06). Con los factores de masa se calculan los gramos de azufre (P.at.= 32,0) que se combinan con un gramo de oxígeno (P.at.= 16,0) en ambos compuestos:

⇒ En el SO_2 un gramo de azufre se combina con $(1/32,0) \times 64,09 = 2,0028$ g de SO_2 que suponen:
 $(2,0028/64,09) \times (2 \times 16,0) = \mathbf{1,000}$ g de oxígeno.

⇒ En el SO_3 un gramo de azufre se combina con $(1/32,0) \times 80,06 = 2,5019$ g de SO_3 que suponen:
 $(2,5019/80,06) \times (3 \times 16,0) = \mathbf{1,500}$ g de oxígeno.

Las combinaciones del azufre con el oxígeno están en la relación de 2 a 3 en SO_2/SO_3 .

I-3.4.- Ley de equivalentes químicos.

El equivalente químico es una unidad de masa química cuantificada por el cociente entre el número de gramos de una especie y el peso equivalente de dicha especie. La ley surge con estudios de mezclas respecto al oxígeno y establece que *en todas las transformaciones o combinaciones químicas, todos los compuestos que participan lo hacen cuantitativamente con el mismo número de equivalentes, sean reactivos o sean productos*.

Hay muchos detractores para la aplicación de esta ley por la dificultad que presenta poder cuantificar el peso equivalente de algunas especies. Por ello, es una opinión mayoritaria aconsejar su aplicación de forma exclusiva para los procesos químicos en los que se produzca un proceso de oxidación-reducción, en los cuales la cuantificación del peso equivalente es clara y sencilla.

Este consejo mayoritario lo comparte el autor de este libro y lo razona en el tema II en los apartados de cuantificación de los pesos equivalentes de las sustancias que participan en los distintos procesos químicos (ácido-base, formación de complejos, oxidación-reducción y precipitación).

I-3.5.- Ley de los volúmenes de combinación.

Entre todos los elementos y compuestos químicos hay una amplia gama de especies gaseosas y como en un gas es más sencillo medir un volumen que un peso, se estudian las relaciones de los gases que se combinan con medidas de volumen. En estos estudios se aplica la ley de los volúmenes de combinación, establecida por Gay-Lussac en 1808 que establece que *en cualquier proceso químico los volúmenes de todas las sustancias gaseosas que intervienen en el mismo están en una relación de números muy sencillos*.

Esta ley no se puede aplicar entre los volúmenes de cuerpos sólidos y/o líquidos que participan en un proceso químico con especies gaseosas.

Estudiando los volúmenes de gases, Amadeo Avogadro establece en 1811 el nombre de *moléculas* a los agregados de átomos y estableció el denominado *Principio de Avogadro* que tiene como enunciado *“en volúmenes iguales de todos los gases medidos en las mismas condiciones de presión y temperatura, existen igual número de moléculas”*.

I-4.- Obtención de la estequiometría: Ajuste de reacciones y de los procesos químicos

Obtener correctamente la estequiometría de un proceso químico es la clave para poder cuantificar todos los aspectos relacionados con dicho proceso en base a los coeficientes estequiométricos de todos los elementos y/o compuestos químicos que participan en la reacción del mismo. Obtener estos coeficientes es lo que se conoce como *“Ajuste de la reacción de un proceso químico”*. Se puede realizar en las reacciones químicas y en las ecuaciones químicas pero el rigor químico de cuantificación obliga a indicar que la estequiometría aplicada a cuantificaciones se debe realizar sobre el mecanismo del proceso, es decir en la ecuación química o reacción analítica como se ha razonado anteriormente con la reacción entre el sulfito sódico y el yodo.

Para proceder al ajuste de las reacciones es habitual establecer dos grupos de reacciones donde se emplean normativas diferentes. El primer grupo incluye los procesos en los cuales se produce únicamente un cambio de materia y se conoce con el nombre de grupo de *reacciones metaméricas*.

El segundo grupo incluye los procesos en los cuales aparte de producirse un cambio de materia se origina una variación del número de oxidación de dos o más especies participantes generando un intercambio electrónico que puede ser entre los elementos, entre compuestos químicos moleculares o entre iones siendo función de la valencia de los elementos constituyentes. Son las *reacciones de oxidación-reducción (redox)*.

I-4.1.- Reacciones metaméricas.

Como se ha indicado, son aquellas en las cuales no se produce ningún intercambio electrónico y solamente se produce un cambio de materia. Pueden participar átomos de elementos, moléculas de elementos, moléculas de compuestos o iones estables. Su ajuste consiste en igualar el número de átomos de todas las especies que participan mediante tanteo de los átomos y se aconseja realizarlo a pasos comenzando por las especies principales (diferentes del hidrógeno u oxígeno); se puede realizar tanto en las reacciones químicas como en las ecuaciones químicas. Sus coeficientes estequiométricos tienen que ser los mismos para realizar las cuantificaciones entre los reactivos y productos. En caso contrario se debe utilizar el ajuste de las ecuaciones químicas.

Ejemplo I-4.1-(1).- Ajustar la reacción química: $\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$

1º) El número de átomos de aluminio es el mismo en reactivos y productos.

2º) Ajuste de los sulfatos: $\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$

3º) Ajuste de los hidrógenos: $\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$

4º) El número de átomos de oxígeno han quedado ajustados $\Rightarrow \Rightarrow$ **Reacción Ajustada**

El ajuste de la ecuación química es más sencillo: $\text{Al}_2\text{O}_3 (\text{s}) + 6 \text{H}^+ \rightleftharpoons 2 \text{Al}^{+++} + 3 \text{H}_2\text{O}$

Ejemplo I-4.1-(2).- Ajustar la reacción química: $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CaO} (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$

1º) Ajuste de los átomos de calcio: $\text{H}_3\text{PO}_4 (\text{l}) + 3 \text{CaO} (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$

2º) Ajuste de los fosfatos: $2 \text{H}_3\text{PO}_4 (\text{l}) + 3 \text{CaO} (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 (\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$

3º) Ajuste de los hidrógenos: $2 \text{H}_3\text{PO}_4 (\text{l}) + 3 \text{CaO} (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 (\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O}$

4º) El número de átomos de oxígeno han quedado ajustados $\Rightarrow \Rightarrow$ **Reacción Ajustada**

El ajuste de la ecuación química es: $2 \text{H}_3\text{PO}_4 (\text{l}) + 3 \text{CaO} (\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 (\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O}$

I-4.2.- Reacciones de oxidación-reducción (redox).

Produciendo un cambio de materia, es el grupo de reacciones en las cuales existen cambios en los estados de oxidación de los reactivos generando un intercambio de electrones entre especies, sean elemento, compuesto químico o ion. Una especie cede o pierde electrones (proceso de oxidación) y otra especie capta o gana los electrones (proceso de reducción). Igualando el número de los electrones que se ceden y que se ganan se consigue el ajuste de la reacción.

El ajuste se debe realizar siempre con las especies reales que participan en la reacción (elemento, compuesto o ion) para obtener la estequiometría real de cuantificación y poder deducir los compuestos químicos que se pueden utilizar como reactivos en el proceso, es decir se debe ajustar la ecuación química. Se realiza de forma metódica conociendo la especie que cede electrones (incrementa su valencia) y la especie que los capta (disminuye su valencia), así como las especies químicas en las cuales se transforman. El conjunto de la especie que cede o capta electrones y el compuesto en el cual se transforma se conoce como *par redox* y los procesos redox están formados por dos *pares redox*, en uno se ceden los electrones y el otro se captan.

Metodología de ajuste:

Para la realización de los ajustes estequiométricos es necesario tener conocimiento de las características redox de los compuestos químicos o de las especies que forman los compuestos, así como conocer las diferentes posibilidades de formar pares redox. En el tema VI se exponen los suficientes conocimientos para poder realizar este tipo de estequiometrias. El mecanismo de ajuste es el siguiente:

- 1º.- Se escriben las semirreacciones de los pares redox y se igualan el número de átomos principales del par.
- 2º.- Si en los constituyentes del par hay una diferencia de átomos de oxígeno, se igualan los oxígenos con moléculas de agua.
- 3º.- Se igualan los átomos de hidrógeno (los del par más los introducidos con el agua) con protones. El proceso de ajuste de los hidrógenos con protones tiene algunos casos particulares que dependen del medio en el cual se produzca la reacción y en estos casos se requiere aplicar de forma adecuada en este ajuste el medio de la reacción (medio ácido, básico o tamponado, indicados en el apartado I-2.2-1). En medio ácido (H^+) no puede haber OH^- y viceversa, en medios de ácidos y bases débiles se deben escribir las moléculas ácidas o básicas y en medios tamponados deben figurar los integrantes del tampón.
- 4º.- Ajustados los átomos de hidrógeno en ambos pares o el medio, se ajustan las cargas positivas y las cargas negativas con electrones y se igualan en los dos pares con los factores correspondientes: el par que capta (signo +e) es el proceso de reducción y el par que cede electrones (signo -e) es el proceso de oxidación.
- 5º.- Igualados los electrones en ambos pares la suma de las semirreacciones permite obtener la ecuación química redox ajustada.

Con la ecuación química obtenida y un pequeño razonamiento químico se puede obtener en muchos casos una escritura estequiométrica de la reacción química molecular la cual permite conocer cuales son los reactivos de laboratorio que se pueden utilizar para producir o generar el proceso redox, simplemente añadiendo a los iones participantes en los pares redox especies inertes.

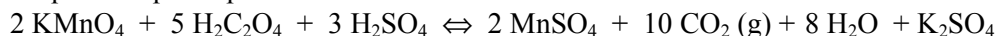
Ejemplo I-4.2-(1).- Permanganato potásico + ácido oxálico + medio de ácido sulfúrico
($KMnO_4$) ($H_2C_2O_4$) (H_2SO_4)

En el proceso no participan los iones potasio del permanganato y los iones sulfato del H_2SO_4 :

- 1º - Pares redox: $MnO_4^- \Leftrightarrow Mn^{++}$
 $H_2C_2O_4 \Leftrightarrow 2 CO_2$
- 2º - Ajuste del oxígeno de las especies con moléculas de agua:
 $MnO_4^- \Leftrightarrow Mn^{++} + 4 H_2O$
 $H_2C_2O_4 \Leftrightarrow 2 CO_2$
- 3º - Ajuste del hidrógeno con protones:
 $MnO_4^- + 8 H^+ \Leftrightarrow Mn^{++} + 4 H_2O$
 $H_2C_2O_4 \Leftrightarrow 2 CO_2 + 2 H^+$
- 4º - Ajuste de las cargas eléctricas con electrones:
 $MnO_4^- + 8 H^+ + 5 e \Leftrightarrow Mn^{++} + 4 H_2O$
 $H_2C_2O_4 - 2 e \Leftrightarrow 2 CO_2 + 2 H^+$
- 5º - Se igualan los electrones multiplicando la 1ª por 2 y la 2ª por 5. Se suman y se simplifican:
 $2 MnO_4^- + 8 \times 2 H^+ + 5 \times 2 e \Leftrightarrow 2 Mn^{++} + 4 \times 2 H_2O$
 $5 H_2C_2O_4 - 2 \times 5 e \Leftrightarrow 2 \times 5 CO_2 + 2 \times 5 H^+$

Ecuación química: $2 MnO_4^- + 5 H_2C_2O_4 + 6 H^+ \Leftrightarrow 2 Mn^{++} + 10 CO_2 + 8 H_2O$

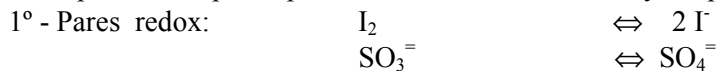
Con la ecuación química se puede deducir la reacción química sabiendo que la acidez es sulfúrica la reacción química que se puede escribir es:



Estequiometría: 2 moléculas de $KMnO_4$ reaccionan con 5 moléculas de $H_2C_2O_4$ y necesitan 3 moléculas de H_2SO_4 . De los productos solamente se puede decir que se forman 10 moléculas de gas CO_2 pero no la formación de $MnSO_4$ y K_2SO_4 porque no existen al estar completamente disociados.

Ejemplo I-4.2-(2).- Sulfito sódico + yodo + medio acuoso
 (Na_2SO_3) (I_2) (H_2O)

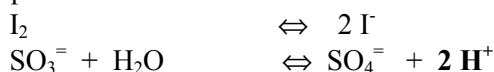
En el proceso no participan los iones sodio del sulfito y los pares redox son:



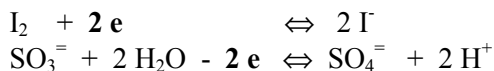
2° - Ajuste del oxígeno de las especies con moléculas de agua:



3° - Ajuste del hidrógeno con protones:



4° - Ajuste de las cargas eléctricas con electrones:



5° - Igualados los electrones se suman: $\text{SO}_3^{2-} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{I}^- + \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+$

I-5.- Aplicaciones de la estequiometría: Factor estequiométrico

Obtenida la estequiometría de un proceso químico, los coeficientes estequiométricos permiten obtener los *factores estequiométricos* que relacionan en tanto por uno (contenido en una unidad) el número de moléculas de dos especies (reactivos y/o productos) que participan en el proceso.

Se definen con masas químicas porque no son cuantificables físicamente por ser átomos, moléculas o iones (no se pueden pesar) y con los pesos atómicos o moleculares se calculan matemáticamente las masas físicas (gramos) que son cuantificables con la balanza analítica o viceversa, con las masas físicas se calculan con los pesos atómicos o moleculares las masas químicas y con ellas los factores estequiométricos.

I-5.1.- Factor estequiométrico de dos reactivos.

Es el factor, tanto por uno, que cuantifica el número de moléculas de un reactivo (1) que reaccionan con una molécula de otro reactivo (2) o viceversa. En un proceso químico será el *número de moléculas de un reactivo que reaccionan con una molécula de otro reactivo (normalmente analito) o viceversa*:

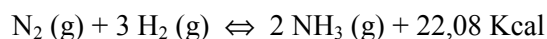
$$f_{\text{estequiométrico(R(1)/R(2))}} = \frac{n^\circ \text{ moléculas reactivo (1)}}{n^\circ \text{ moléculas reactivo (2)}}$$

$$\text{o } f_{\text{estequiométrico(R(2)/R(1))}} = \frac{n^\circ \text{ moléculas reactivo (2)}}{n^\circ \text{ moléculas reactivo (1)}}$$

$$f_{\text{estequiométrico(Reactivo/Analito)}} = \frac{n^\circ \text{ moléculas reactivo}}{n^\circ \text{ moléculas analito}}$$

$$\text{o } f_{\text{estequiométrico(Analito/Reactivo)}} = \frac{n^\circ \text{ moléculas analito}}{n^\circ \text{ moléculas reactivo}}$$

Ejemplo I-5.1-(1).- Calculando el factor estequiométrico calcular el n° de moléculas de nitrógeno (P.at.= 14,01 g) que reaccionan con 15,12 gramos hidrógeno (P.at.= 1,008 g) en el proceso de fabricación de amoníaco:

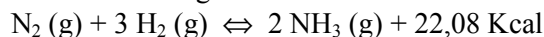


Se necesita el factor estequiométrico N_2/H_2 : $f_{\text{estequiométrico(N}_2/\text{H}_2)} = \frac{n^\circ \text{ moléculas N}_2}{n^\circ \text{ moléculas H}_2} = \frac{1}{3}$

$$15,12 \text{ g hidrógeno} = 15,12 \times \frac{1}{2 \times 1,008} = 7,5 \text{ moléculas de hidrógeno}$$

$$n^\circ \text{ moléculas de N}_2 \text{ que reaccionan} = f_{(\text{N}_2/\text{H}_2)} \times n^\circ \text{ moléculas de H}_2 = \frac{1}{3} \times 7,5 = 2,5 \text{ moléculas de N}_2$$

Ejemplo I-5.1-(2).- Calculando el factor estequiométrico, calcular el nº de gramos de hidrógeno (P.at.= 1,008 g) que reaccionan con 42,03 gramos de nitrógeno (P.at.= 14,01 g) en la fabricación de amoníaco gas:



Se necesita el factor estequiométrico H_2/N_2 : $f_{\text{estequiométrico}(\text{H}_2/\text{N}_2)} = \frac{n^\circ \text{ moléculas } \text{H}_2}{n^\circ \text{ moléculas } \text{N}_2} = \frac{3}{1} = 3$

$$42,03 \text{ g nitrógeno} = 42,03 \times \frac{1}{2 \times 14,01} = 1,5 \text{ moléculas de nitrógeno}$$

$$n^\circ \text{ moléculas de } \text{H}_2 \text{ que reaccionan} = f_{(\text{H}_2/\text{N}_2)} \times n^\circ \text{ moléculas de } \text{N}_2 = 3 \times 1,5 = 4,5 \text{ moléculas de } \text{H}_2$$

$$4,5 \times (2 \times 1,008) = 9,072 \text{ gramos de } \text{H}_2 \text{ que reaccionan con } 42,03 \text{ g de } \text{N}_2$$

I-5.2.- Factores estequiométricos entre reactivos y productos.

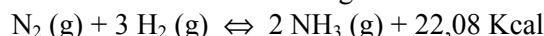
Son los factores que cuantifican la estequiometría que relaciona las masas químicas de los reactivos y de los productos (y viceversa), con sus moléculas. En función de la finalidad que se desee cuantificar se definen dos factores estequiométricos, uno para las cuantificaciones reactivo/producto y otro para las cuantificaciones entre producto/reactivo.

I-5.2-1.- Factor estequiométrico entre un reactivo y un producto.

Número de moléculas de reactivo por molécula de producto, “ $f_{\text{R/P}}$ ”: cuantifica el número de moléculas de reactivo que se consumen en la reacción para generar una molécula de producto.

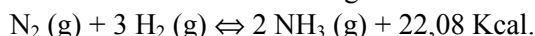
$$f_{\text{estequiométrico}(\text{Reactivo/Producto})} = \frac{n^\circ \text{ moléculas de reactivo}}{n^\circ \text{ moléculas de producto}}$$

Ejemplo I-5.2-1-(1).- Calcular los factores estequiométricos entre los reaccionantes y el producto en el proceso de fabricación de amoníaco gas:



$$f_{\text{estequiométrico}(\text{N}_2/\text{NH}_3)} = \frac{n^\circ \text{ moléculas } \text{N}_2}{n^\circ \text{ moléculas } \text{NH}_3} = \frac{1}{2} \quad \text{y} \quad f_{\text{estequiométrico}(\text{H}_2/\text{NH}_3)} = \frac{n^\circ \text{ moléculas } \text{H}_2}{n^\circ \text{ moléculas } \text{NH}_3} = \frac{3}{2}$$

Ejemplo I-5.2-1-(2).- Calcular el nº de gramos de hidrogeno (P.at. = 1,008 g) necesarios para obtener 61,3224 gramos de amoníaco (PM = 17,034 g) con exceso de nitrógeno en el proceso de fabricación de amoníaco gas:



Se debe utilizar el $f_{\text{estequiométrico}(\text{H}_2/\text{NH}_3)}$: $f_{\text{estequiométrico}(\text{H}_2/\text{NH}_3)} = \frac{n^\circ \text{ moléculas } \text{H}_2}{n^\circ \text{ moléculas } \text{NH}_3} = \frac{3}{2}$

$$61,3224 \text{ g amoníaco} = 61,3224 \times \frac{1}{17,034} = 3,6 \text{ moléculas de amoníaco}$$

$$n^\circ \text{ moléculas de } \text{H}_2 = f_{(\text{H}_2/\text{NH}_3)} \times n^\circ \text{ moléculas de } \text{NH}_3 = \frac{3}{2} \times 3,6 = 5,4 \text{ moléculas de } \text{H}_2$$

$$2,4 \times (2 \times 1,008) = 10,8864 \text{ gramos de } \text{H}_2 \text{ para obtener } 61,3224 \text{ g de amoníaco}$$

(Nota: el exceso de N_2 es necesario para realizar la reacción completa y el cálculo)

Ejemplo I-5.2-1-(3).- Calcular los factores estequiométricos entre los reaccionantes y el producto arsenamina ($\uparrow \text{AsH}_3$) en el proceso de fabricación de la arsenamina gaseosa:
 Reacción química (no es la ecuación química): $\text{AsCl}_3 + 3 \text{Zn} + 3 \text{HCl} \rightleftharpoons 3 \text{ZnCl}_2 + \uparrow \text{AsH}_3 (\text{g})$

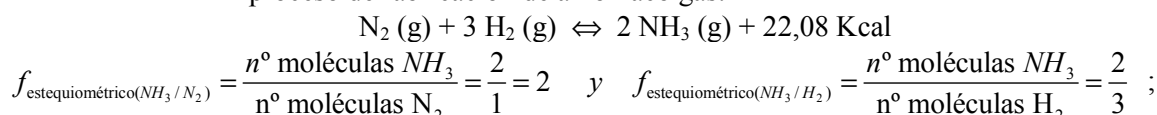
$$f_{\text{Esteq}(\text{AsCl}_3 / \text{AsH}_3)} = \frac{n^\circ \text{ moléculas } \text{AsCl}_3}{n^\circ \text{ moléculas } \text{AsH}_3} = \frac{1}{1} = 1 \quad \text{y} \quad f_{\text{Esteq}(\text{Zn} / \text{AsH}_3)} = \frac{n^\circ \text{ moléculas } \text{Zn}}{n^\circ \text{ moléculas } \text{AsH}_3} = \frac{3}{1} = 3$$

I-5.2-2.- Factor estequiométrico entre un producto y un reactivo

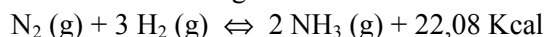
Número de moléculas de producto por molécula de reactivo, “ f_{PR} ”: cuantifica el número de moléculas de producto que se obtienen en la reacción con una molécula de reactivo.

$$f_{\text{estequiométrico}(\text{Producto/Reactivo})} = \frac{n^\circ \text{ moléculas de producto}}{n^\circ \text{ moléculas de reactivo}}$$

Ejemplo I-5.2-2-(1).- Calcular los factores estequiométricos entre el producto y los reaccionantes en el proceso de fabricación de amoníaco gas:



Ejemplo I-5.2-2-(2).- Calcular el nº de gramos de amoníaco (PM = 17,034 g) que se producen con 42,03 gramos de nitrógeno (P.at.= 14,01 g) y exceso de hidrógeno en el proceso de fabricación de amoníaco gas:



Se debe utilizar el $f_{\text{estequiométrico}(\text{NH}_3/\text{N}_2)}$:
$$f_{\text{Esteq}(\text{NH}_3 / \text{N}_2)} = \frac{n^\circ \text{ NH}_3}{n^\circ \text{ N}_2} = \frac{2}{1} = 2$$

$$42,03 \text{ g nitrógeno} = 42,03 \times \frac{1}{2 \times 14,01} = 1,5 \text{ moléculas de nitrógeno que se consumen}$$

$$n^\circ \text{ moléculas de } \text{NH}_3 = f_{(\text{NH}_3 / \text{N}_2)} \times n^\circ \text{ moléculas de } \text{N}_2 = 2 \times 1,5 = 3,0 \text{ moléculas de } \text{NH}_3$$

$$3,0 \times 17,034 = 51,102 \text{ gramos de } \text{NH}_3 \text{ que se producen con } 42,03 \text{ g de } \text{N}_2$$

(Nota: El exceso de H_2 es necesario para realizar la reacción completa y el cálculo)

I-5.2-3.- Otros factores estequiométricos: Factor volumétrico y Factor gravimétrico

I.- Factor volumétrico: Son los milimoles o miliequivalentes exactos de una especie química contenidos en un mililitro de dicha especie utilizada como reactivo. Es la Molaridad o Normalidad exacta de la especie cuando es el reactivo de una ecuación química y se utiliza para cuantificar un analito con un reactivo líquido en reacciones químicas realizadas en disoluciones acuosas:

$$f_{\text{Volumétrico}} = \frac{n^\circ \text{ milimoles de especie}}{\text{mililitros de especie (reactivo)}} = M_{\text{Exacta}} \quad f_{\text{Volumétrico}} = \frac{n^\circ \text{ miliequivalentes de especie}}{\text{mililitros de especie (reactivo)}} = N_{\text{Exacta}}$$

II.- Factor gravimétrico: Son los gramos de una especie química contenidos en un gramo de un producto sólido. Es el factor estequiométrico utilizado en reacciones de precipitación en las que una especie química se cuantifica con el peso (gramos) de un producto sólido (precipitado) originado en una reacción entre la especie y un reactivo.

$$f_{\text{estequiométrico gravimétrico (especie/Precipitado)}} = \frac{n^\circ \text{ gramos de especie}}{\text{gramos de compuesto sólido (precipitado)}}$$

I-6.- Ejercicios teóricos - prácticos que están resueltos en el Anexo I.

I-01.- Con los pesos atómicos del Al (26,98 g), del S (32,06 g) y del O (16,00 g) calcular los factores de masa en el sulfato de aluminio, para el aluminio y para los iones sulfato.

I-02.- Calculando el factor de masa correspondiente, calcular los gramos de aluminio que hay en 35,0 gramos de sulfato de aluminio.

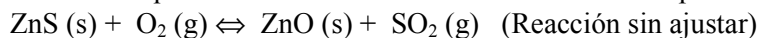
I-03.- Calculando el factor de masa correspondiente, calcular los gramos máximos que se pueden obtener de sulfato de aluminio con 10,5 gramos de aluminio.

I-04.- Con los pesos atómicos del Zn (65,37 g), del P (30,97 g) y del O (16,00 g) calcular los factores de masa en el fosfato de cinc, para el cinc y para los iones fosfato.

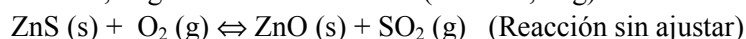
I-05.- Calculando el factor de masa correspondiente, calcular los gramos de cinc que hay en 110 gramos de fosfato de cinc.

I-06.- Calculando el factor de masa correspondiente, calcular los gramos máximos que se pueden obtener de fosfato de cinc con 30,5 gramos de cinc.

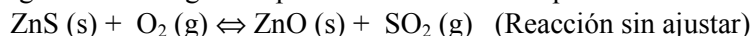
I-07.- Calcular los factores estequiométricos entre los reaccionantes en el proceso de obtención de SO₂ gaseoso:



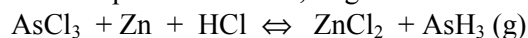
I-08.- Calculando el factor estequiométrico correspondiente, calcular el nº de gramos de oxígeno (P.at.= 16,00 g) que reaccionan con 12,50 gramos sulfuro de cinc (PM= 97,43 g).



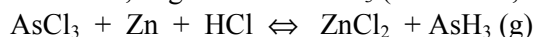
I-09.- Calculando el factor estequiométrico correspondiente, calcular el nº de gramos de sulfuro de cinc que se consumen con 42,00 gramos de oxígeno suponiendo reacción estequiométrica.



I-10.- Calculando el factor estequiométrico correspondiente, calcular el nº de gramos mínimos de cinc metal (P.at. = 65,37 g) que serán necesarios para obtener 50,20 gramos de arsenamina AsH₃ (g) (PM = 77,944 g) con exceso de AsCl₃.



I-11.- Calculando el factor estequiométrico correspondiente, calcular el nº de gramos de arsenamina AsH₃ (g) (PM = 77,944 g) que se producen con 136,15 gramos de AsCl₃ (P.at.= 181,27 g) y exceso de cinc metal.



I-12.- Calculando el factor estequiométrico correspondiente, el número de gramos mínimos de hidrógeno (P.at. = 1,008 g) necesarios para obtener 61,3224 gramos de amoníaco con exceso de nitrógeno en el proceso de fabricación del amoníaco gas:



Ajustar las siguientes ecuaciones químicas redox, indicando en los iones reactivos algún compuesto químico que se pueda utilizar en la disolución en la cual se produce la reacción:

I-13.- Cloruro de plata (sólido) + cinc metal + medio ácido $\rightleftharpoons$ Plata metálica + iones cinc (2) + iones cloruro

I-14.- Iones hipoclorito + Hidróxido de cromo (3) + medio alcalino $\rightleftharpoons$ Iones cloruro + iones cromato

I-15.- Iones dicromato + Iones hierro (II) + medio ácido $\rightleftharpoons$ Iones cromo (3) + iones hierro (2)

I-16.- Iones cobre (II) + iones cianuro + medio ácido $\rightleftharpoons$ iones triciano cuprato (1) + iones cianato + protones

I-17.- Iones cobre (II) + iones yoduro $\rightleftharpoons$ ↓ Ioduro de cobre (1) + yodo

I-18.- Iones permanganato + ácido arsenioso + medio ácido $\rightleftharpoons$ Iones manganeso(2) + iones arseniato diácido

I-19.- Iones nitrato + Cinc metal + medio ácido acético $\rightleftharpoons$ iones nitrito + iones cinc (2) + iones acetato

I-20.- Iones nitrato + cinc + medio alcalino $\rightleftharpoons$ amoníaco (gas) + iones tetrahidroxocincato (2)

Otras: Transformar reacciones químicas en ecuaciones químicas y ajustarlas (ver Anexo I).

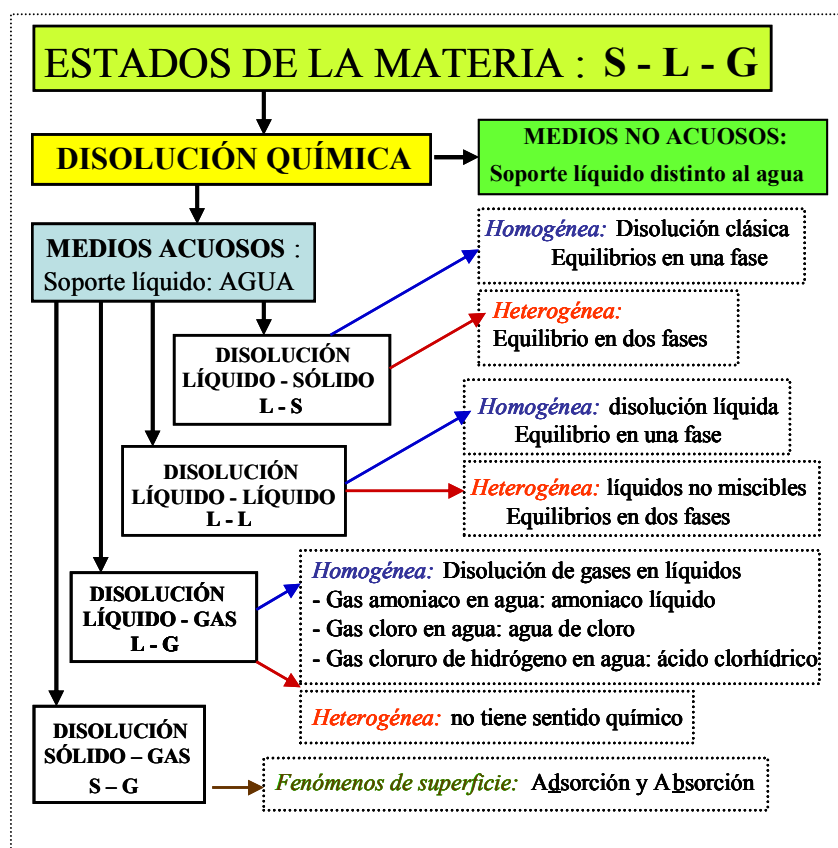
TEMA II: DISOLUCIONES QUÍMICAS. CUANTIFICACIÓN

II-1.- Concepto de una disolución química.

Se puede definir como una “composición líquida” en la que están presentes una o varias especies químicas o bien como un “líquido” en el que coexisten uno o varios compuestos químicos.

El soporte líquido de las distintas especies o componentes es el *disolvente* (también denominado medio) y puede ser acuoso, componente mayoritario el agua (son *disoluciones acuosas*), o no acuoso en ausencia de agua (son *disoluciones no acuosas*). Los equilibrios en disolución más utilizados en la química se realizan en medios acuosos y las disoluciones surgen cuando en el agua se introducen uno o varias especies químicas que pueden estar en cualquiera de los estados de agregación de la materia, es decir, un sólido (S) y/o un líquido (L) y/o un gas (G). Los estados de agregación en disolución también se reconocen como “Fases”

Cuando se realiza una disolución en laboratorio el estado final de la misma puede presentar una única fase (*disolución homogénea* líquida: L) o dos fases diferentes (*disolución heterogénea*: S-L o L-L. LÍQUIDOS NO MISCIBLES). En el cuadro 1 se presenta un esquema de la formación de las distintas disoluciones acuosas con especies en distinto estado de agregación.



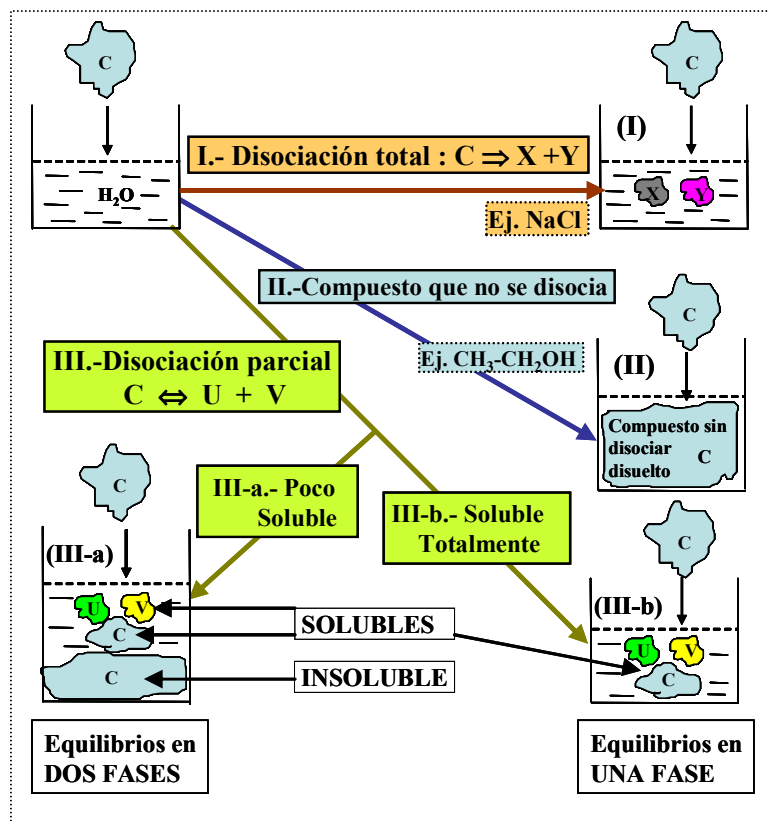
Cuadro 1: Disoluciones químicas

II-1.1.- Formación de una disolución química en medio acuoso.

Una disolución química en medio acuoso se puede formar mediante dos mecanismos:

1º.- *Directamente:* por disolución de los compuestos puros en agua y simple agitación. El resultado final de la disolución acuosa depende de las características químicas que presentan los compuestos respecto al

agua en el sentido de que puedan ser disociados o no disociados por el agua en sus componentes y de la solubilidad del compuesto en agua y por ello el resultado puede ser la formación de una disolución en una fase (homogénea) o una disolución con dos fases (heterogénea). En el cuadro 2 se muestra un esquema con los casos más generales.



Cuadro 2: Formación de una disolución química por vía directa

2º.- *Indirectamente:* con especies o disoluciones que actúan como reactivos químicos frente al agua o sobre compuestos presentes en el medio acuoso, siendo el agua soporte de la disolución. En el proceso de formación existe/n una/s reacción/es química/s que una vez producida/s da/n origen a la disolución final que es la clave del proceso químico en el cual participa. *Esquema del proceso:*



En los dos casos de formación de una disolución es necesario conocer la forma de actuar de los compuestos que originan la disolución al ser introducidos en el medio acuoso, para poder interpretar los mecanismos que se puedan producir en la disolución formada. Para ello, en primer lugar es imprescindible conocer el comportamiento de los compuestos frente al agua para conocer si el agua los disocia en la disolución de una forma total o parcial, proceso que se interpreta con la teoría clásica de la disociación electrolítica establecida por Arrhenius.

II-2.- Disociación electrolítica de los compuestos químicos en disolución acuosa

Como se ha indicado, el conocimiento más importante que se debe tener cuando se prepara una disolución acuosa es el comportamiento que tienen los compuestos químicos que se adicionan frente al agua, puesto que en la preparación de las disoluciones los compuestos que son solubles pueden estar total o parcialmente disociados y su conocimiento permite razonar la disociación de las especies para conocer las que están presentes en la disolución y las que no están.

La teoría clásica de la disociación electrolítica (*Teoría de Arrhenius*) ha permitido conocer el estado químico (molecular o iónico) de los compuestos cuando forman parte de una disolución acuosa.

El *fundamento* de dicha teoría es la medida de la conductividad eléctrica de la disolución y con dicha medida cuando una sustancia se disuelve en agua pueden ocurrir dos circunstancias:

1ª.- Si la disolución tiene una conductividad demuestra que conduce la corriente eléctrica, lo que implica la existencia de iones en la disolución. Al compuesto disuelto *Arrhenius* le denomina “*electrolito*” (ejemplos son la mayoría de ácidos, bases y sales inorgánicas).

2ª.- Si la disolución no presenta ninguna conductividad es indicativo que la sustancia disuelta es inerte a la corriente eléctrica y por ello no existen iones en la disolución. En este caso a la especie disuelta *Arrhenius* la denomina “*no electrolito*” (ejemplo son muchos compuestos orgánicos como el alcohol, azúcar, etc.). Estas disoluciones acuosas tienen escaso interés químico como tales.

La teoría clásica de la disociación electrolítica de *Arrhenius* se aplica exclusivamente a medios acuosos y su importancia química es poder realizar la siguiente afirmación: *al disolver en agua un compuesto que sea un electrolito, sus moléculas se disocian en átomos y/o radicales cargados eléctricamente a los que se denominan iones*. Asimismo es importante porque corrobora que cuando dos electrodos se introducen en una disolución de un electrolito y se aplica una corriente eléctrica (proceso de electrólisis), las especies cargadas positivamente se dirigen eléctricamente al cátodo (electrodo negativo) y se les denomina “*cationes*” y otras especies cargadas negativamente se dirigen al ánodo (electrodo positivo) y se denominan “*aniones*”.

La *peculiaridad del proceso de disolución en agua* es que la disociación de las moléculas puede ser total o parcial (fundamento de la clasificación de los electrolitos en fuertes y débiles) y por ello presentan diversas facetas en la formación de disoluciones como se exponen en el cuadro 2.

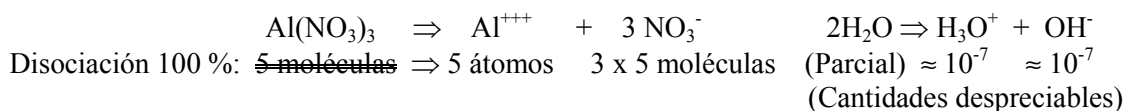
II-2.1.- Consecuencias químicas de la disociación electrolítica.

1ª.- Cuando los iones se mueven en la disolución por efecto de su carga eléctrica, se produce un transporte de materia que se cuantifica en función de los pesos atómicos o moleculares de los iones.

Teniendo en cuenta que la materia ni se crea ni se destruye, simplemente se transforma, en la disolución se puede establecer una igualdad entre las cantidades iniciales y las finales. Esta igualdad es denominada químicamente como “*Balance de Materia (BM)*”.

2ª.- Por otra parte, la disolución es eléctricamente globalmente neutra, lo que implica que el número de cargas positivas es igual al de negativas. Esta igualdad de cargas en la disolución origina el denominado “*Balance de Electroneutralidad (BEN)*”.

Ejemplo II-2.1.- Aplicar la teoría de la disociación electrolítica, con los balances de materia y electro-neutralidad, a una disolución acuosa en la que se disuelven 5 moléculas de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (electrolito fuerte) en un litro.



Balance de materia (BM): $\Sigma Q_{\text{iniciales}} \Rightarrow \Sigma Q_{\text{especies en disolución}}$ (ver disociación)

$\Rightarrow \Rightarrow$ *Disolución final:* 5 átomos de Al^{+++} y 15 moléculas de iones NO_3^-

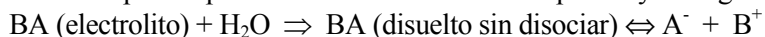
Balance de electroneutralidad (BEN): $\Sigma q(+) = \Sigma q(-)$

Nº cargas: 5 átomos de $\text{Al}^{+++} \Rightarrow 5 \times 3 = 15(+)$ y 15 moléculas de iones $\text{NO}_3^- = 15(-)$

3ª.- Si en la disolución se ha originado alguna reacción química, aplicando las concentraciones de los compuestos y sumando el balance de materia y el balance de electroneutralidad se puede obtener el “Balance Estequiométrico de la Reacción (BER)”.

II-2.2.- Tipos de electrolitos en disociación acuosa.

La disociación de un electrolito en medio acuoso es un proceso reversible, basado en la actuación del agua sobre el compuesto, que consiste en un primer paso con la disolución del compuesto y un segundo paso de disociación:



La cuantificación de la disociación se realiza con masas químicas, se regula con la correspondiente constante del equilibrio de disociación ($K_{\text{disociación}}$, $K_{\text{ácido}}$, K_{base} , K_{complejo} , $K_{\text{PS}} = \text{PS}$, ...) y los electrolitos se clasifican en dos grupos diferentes:

1º.- *Electrolitos fuertes*: aquellos en los cuales 0,10 moléculas de electrolito en un litro (concentración fija/estándar = 0,10 M) están totalmente disociadas, es decir, el electrolito tiene una disociación del 100 % en la concentración establecida. Sus $K_{\text{disociación}}$ son muy altas y no se cuantifican en tablas (no figuran).

Ejemplos son los compuestos inorgánicos: ácidos y bases comunes (HCl, HBr, HNO₃, HClO₄ // NaOH, KOH, LiOH) y la mayoría de sales iónicas cuyo elevado número recomienda conocer las excepciones, es decir las que no están disociadas al 100 %.

2º.- *Electrolitos débiles*: aquellos que no se encuentran disociados al 100 % en una disolución que contiene 0,10 moléculas en un litro (disolución 0,10 M). Los valores de las K_d son bajos ($K_d = 10^{-x} \Rightarrow \text{p}K = -\log K_d = x$) y son los que se presentan cuantificados en tablas.

Ejemplos son todos los compuestos que tienen una constante de disociación cuantificada como los ácidos acético (HAcO), bórico (H₃BO₃/HBO₂), carbónico (H₂CO₃), fosfórico (H₃PO₄), H₂O, ..., como las bases hidróxido amoníaco (NH₄OH), H₂O, bases orgánicas, ..., las sales covalentes (HgX₂, Pb(AcO)₂, CdX₂, Hg(CN)₂, ...: X⁻ = Cl⁻, Br⁻, I⁻), todos los iones complejos (Ag(NH₃)₂⁺, Cu(NH₃)₄⁺⁺, ...) y los compuestos tabulados con $K_{\text{disociación}}$.

II-2.3.- La disociación electrolítica aplicada a las ecuaciones químicas.

Se ha indicado en el Tema I que las ecuaciones químicas o reacciones analíticas son las expresiones de las reacciones químicas que detallan los mecanismos que intervienen en un método o análisis químico. Por ello, deben formularse según el proceso que tiene lugar, incluyendo el medio en el cual se produce, dado que su finalidad es permitir el reconocimiento y/o cuantificación de las sustancias de forma cierta e inequívoca.

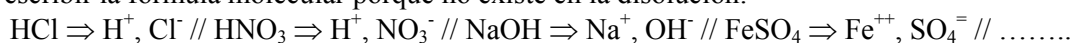
La teoría de la disociación electrolítica permite expresar o formular la ecuación química utilizada en un método o análisis químico de forma correcta, según el mecanismo que tiene lugar y teniendo en cuenta si las especies que participan en el mismo son electrolitos fuertes y/o débiles.

⇒ *Conclusión*: es fundamental e imprescindible conocer el carácter fuerte o débil de los electrolitos para escribir correctamente una ecuación química en disolución. Su escritura debe reflejar fielmente el mecanismo del método o análisis químico, incluyendo el medio en el cual se produce. Por ello, para escribir una ecuación química o reacción analítica, correctamente, se deben considerar los siguientes aspectos:

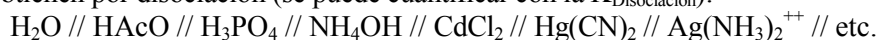
1º.- Hay que conocer si el compuesto que participa es un “electrolito” (fuerte o débil) o un “no electrolito”.

2º.- Hay que escribir correctamente las fórmulas de los compuestos aplicando la nomenclatura IUPAC: en la fórmula la especie más electronegativa se escribe a la derecha y la electropositiva a la izquierda: HAcO (ácido acético), AgCl, MgO, Ag(CN)₂⁻, Cu(NH₃)₄⁺⁺, ...

3º.- Cuando interviene un electrolito fuerte en la ecuación química deben figurar únicamente los iones (cationes y/o aniones) obtenidos por disociación que participan en la reacción o proceso. No es correcto incluir o escribir la fórmula molecular porque no existe en la disolución:



4º.- Todo electrolito débil que participe en una reacción se debe escribir con su fórmula molecular, al ser la especie mayoritaria del compuesto puesto que la concentración de la forma molecular es muy superior a la de los iones que se obtienen por disociación (se puede cuantificar con la $K_{\text{Disociación}}$):



5º.- Por su influencia, en la reacción se debe reflejar el medio en el cual se produce. Casos posibles:

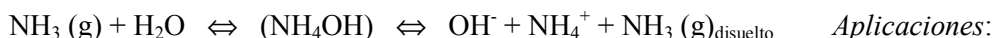
- En una reacción producida con acidez fuerte sólo puede figurar como especie ácida entre los reaccionantes el protón (H_3O^+).
- En una reacción producida con basicidad fuerte sólo puede figurar como especie básica el ion oxhidrilo (OH^-) entre los reaccionantes.
- En una reacción producida con acidez o basicidad débil debe figurar la molécula utilizada del ácido o base (ej. HAcO , NH_4OH , etc.) y nunca los iones H_3O^+ u OH^- como reactivos.
- En un medio ácido no pueden figurar fórmulas de especies básicas en el primer miembro.
- En medio básico no pueden figurar fórmulas de especies ácidas en el primer miembro.
- Si la reacción se produce en un medio tamponado en el primer miembro deben figurar los compuestos de la disolución tampón utilizada ($\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4^+$, HAcO/AcO^- , ...).

6º.- La presencia de un compuesto sólido como reactivo se resalta con una (s) o una (g) si es un gas y en los productos, la presencia de un precipitado se refleja con una flecha hacia abajo o una (s) y la presencia de un gas se refleja con una flecha hacia arriba o una (g). Ejemplos: Na_2CO_3 (s), NH_3 (g), $\downarrow\text{AgCl}$ y $\uparrow\text{CO}_2$.

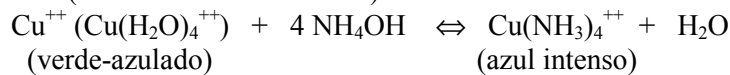
Conclusión e importancia práctica de la escritura: Una vez escrita de forma correcta la ecuación química es sencillo seleccionar los compuestos químicos que se pueden emplear para producir el proceso o reacción, así como poder realizar una interpretación rápida de la misma. *Ejemplos:*

Ejemplo II-2.3-(1).- El reactivo Amoniaco en disolución acuosa

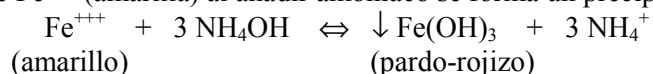
- ⇒ El amoníaco es un gas: NH_3 (g)
- ⇒ El amoníaco en disolución (NH_3 (g) + H_2O) no existe como molécula y para indicar que es una disolución amoniacal se escribe NH_4OH y se denomina hidróxido amónico.
- ⇒ Sus actuaciones en disolución se producen por las especies que origina:



- * Una disolución de Cu^{++} (hidratado: verde-azulado) tratada con amoníaco toma un color azul intenso:



- * En una disolución de Fe^{+++} (amarilla) al añadir amoníaco se forma un precipitado pardo:

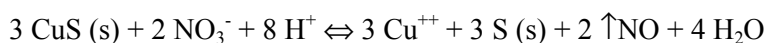


Ejemplo II-2.3-(2).- Reacción/es entre ácido/s fuerte/s y base/s fuerte/s

La reacción es única ----- $\Rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \Leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

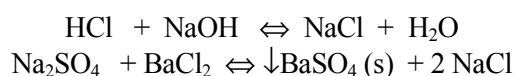
Compuestos que se pueden utilizar $\rightarrow$ (HCl, HNO₃, HClO₄, ..) + (NaOH, KOH,..)

Ejemplo II-2.3-(3).- Disolución del CuS (sólido negro) en HNO₃ (1:1)



(Efectos: líquido azul (Cu⁺⁺), partículas flotantes amarillas (S) y gases amarillos (↑NO))

Casos excepcionales: Si la reacción química no se utiliza como mecanismo de un método químico o un análisis se acepta escribir los compuestos que participan en forma molecular, pero hay que tener en cuenta que la reacción así escrita no es una ecuación química o reacción analítica cuantificable. Ejemplos:



II-2.4.- Importancia e inconvenientes de la disociación electrolítica.

Queda demostrado que desde el punto de vista químico es imprescindible conocer el electrolito que existe en una disolución acuosa para poder escribir e interpretar las reacciones, equilibrios y mecanismos que pueden tener lugar en dicha disolución. Por otra parte, la disociación electrolítica tiene su importancia al permitir explicar aspectos prácticos importantes como son:

- El comportamiento de los electrolitos en disolución acuosa clasificándolos en fuertes y débiles.
- Explicar las temperaturas de congelación (inferior) o de ebullición (superior) de las disoluciones acuosas de electrolitos respecto al agua pura o respecto a las disoluciones de no electrolitos con cantidades químicas iniciales iguales.
- Explicar satisfactoriamente el comportamiento de distintos electrolitos que poseen algún ion en común y que producen las reacciones químicas del ion. Por ejemplo: Los reactivos que contienen iones sulfato (H₂SO₄, Na₂SO₄, (NH₄)₂SO₄, ...) si se ponen en contacto con reactivos que tengan iones bario (BaCl₂, Ba(NO₃)₂, ...) producen la misma reacción, un precipitado blanco: $\text{SO}_4^{=} + \text{Ba}^{++} \rightleftharpoons \downarrow \text{BaSO}_4 \text{ (blanco)}$.

Sin embargo, la teoría de la disociación electrolítica presenta algunos *inconvenientes* como son:

1º.- El único campo de aplicación que tiene es la disolución acuosa.

2º.- No permite interpretar otros fenómenos asociados con la disociación como son:

- No puede explicar la existencia de iones preformados en cristales sólidos que demostró Bragg por rayos X, como ocurre en el NaOH (Na⁺OH⁻), NaCl (Na⁺Cl⁻), ..., compuestos que no existen molecularmente en estado sólido al estar cristalizados con sus iones.
- No explica la actuación del agua sobre algunos iones obtenidos por disociación (“solvatación del ion”) y que supone una pérdida de libertad de movimiento (conductividad) que modifica la propia actuación del ion en la disolución. Ejemplo, Cu(H₂O)₄⁺⁺.
- No explica la anomalía de la conductividad de los electrolitos fuertes en medios acuosos (disminuye al superar una determinada concentración), así como la pérdida de su actividad al superar una determinada concentración en la disolución. Estos fenómenos son el origen de tener que sustituir las concentraciones por los valores de sus actividades, como se explica posteriormente.

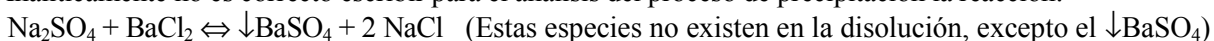
Ejemplo II-2.4.- Análisis de Ba⁺⁺ o SO₄⁼ precipitando el ↓BaSO₄ (blanco).

Ambos análisis tienen una única reacción: $\text{Ba}^{++} + \text{SO}_4^{=} \rightleftharpoons \downarrow \text{BaSO}_4 \text{ (blanco)}$

⇒ Análisis de Bario (BaCl₂, Ba(NO₃)₂, ...) ⇒ Reactivos_{Análisis}: H₂SO₄ diluido o (NH₄)₂SO₄.

⇒ Análisis de sulfatos (H₂SO₄, Na₂SO₄, ...) ⇒ Reactivos_{Análisis}: Ba(NO₃)₂ o BaCl₂.

Analíticamente no es correcto escribir para el análisis del proceso de precipitación la reacción:



La escritura es correcta si se realiza entre sólidos, no en disolución acuosa:

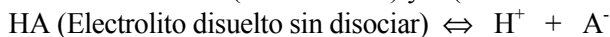


(En estas condiciones puede ocurrir que la reacción no sea total)

II-3.- Cuantificación de la disociación electrolítica: Grado de disociación.

La forma clásica de cuantificar la disociación de un electrolito débil en disolución acuosa es mediante el *grado de disociación o de ionización* (“ α ”) que es *el tanto por uno de la disociación*, es decir, *la fracción de 1 molécula de electrolito disuelta que se encuentra disociada totalmente en sus iones*.

Por su definición, el valor de “ α ” estará entre 0 (no disociado) y 1 (disociado totalmente).



⇒⇒ Suponiendo que se pone una molécula de un ácido débil (HA) en un litro de disolución:

→ Número de moléculas de HA sin disociar = $1 - \alpha$

→ Número de moléculas de H^+ (H_3O^+) y de A^- obtenidas por disociación = α

⇒⇒ Si se disuelven F moléculas en un litro y una vez establecido el equilibrio:

→ Número de moléculas de HA sin disociar = $F \times (1 - \alpha)$

→ Número de moléculas de H^+ (H_3O^+) y de A^- obtenidas por disociación = $F \times \alpha$

La escritura clásica resumida de la disociación es:

HA	$\rightleftharpoons$	$\text{H}^+ (\text{H}_3\text{O})$	+	A^-
Si la cantidad inicial es 1 molécula existen ---		$1 - \alpha$		α
Si inicialmente se disuelven F moléculas ---		$F \times (1 - \alpha)$		$F \times \alpha$

II-3.1.- Características del Grado de disociación.

⇒ El valor de “ α ” no es un valor característico de un electrolito débil por ser un número variable. Como la disociación aumenta al aumentar el volumen de la disolución (mayor dilución), el grado de disociación aumenta con la dilución, es decir un electrolito débil tiene tantos grados de disociación como volúmenes que se realicen para su disolución. Por ello, se calculan para cada concentración y cuando el volumen de la disolución tiende a “infinito” ($V \rightarrow \infty$), el grado de disociación tiende a la unidad ($\alpha \rightarrow 1$: disociación total).

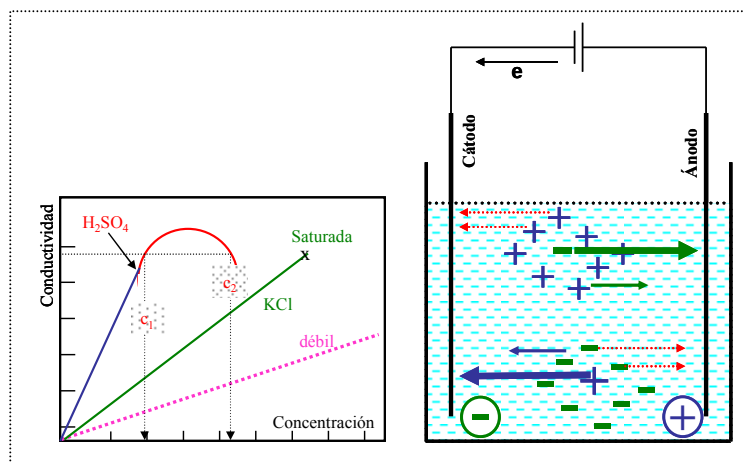
⇒ Para poder comparar los “ α ” de varios electrolitos se deben fijar e igualar dos parámetros, la cantidad de electrolito y el volumen de la disolución.

⇒ Cuando el electrolito no sea uni-univalente (HA), por ejemplo: H_3PO_4 , H_2PO_4^- , H_2CO_3 , ... hay que tener en cuenta que la disociación no es única sino escalonada lo que dificulta el cálculo al ser diferente para cada disociación.

⇒ Químicamente, es un parámetro poco utilizado y su principal aplicación es para cuantificar el porcentaje de disociación de un electrolito en un volumen determinado: $(\%_{\text{disociado}})_V = \alpha \times 100$

II-3.2.- Cuantificación del Grado de disociación.

Los primeros estudios experimentales de cuantificación del grado de disociación se realizaron con medidas de conductividades que demostraron la denominada “*anomalía de las conductividades de los electrolitos fuertes*” y que fue el origen de utilizar el parámetro “actividad” en lugar del término “Concentración”, como se explica en el tema III (Equilibrio Químico). La anomalía se encuentra al observar que la conductividad de un electrolito fuerte no siempre aumenta al aumentar la cantidad disuelta dado que existe una concentración a partir de la cual disminuye la conductividad. El fenómeno se explica por la formación de las llamadas “*atmósferas iónicas*” debido a que la elevada concentración iónica existente en la disolución disminuye el movimiento de los iones por la formación de un “*enmascaramiento iónico*” o “*atmósferas iónicas*”, los iones positivos se rodean de iones negativos y los negativos de positivos, cuyo efecto es una disminución de la movilidad de un ion (los iones de la atmósfera iónica disminuyen la velocidad de desplazamiento del ión que rodean) y por tanto de la conductividad, con lo cual se produce una pérdida de su actividad.



Cuadro 3: Anomalia de las conductividades y creación de atmósferas iónicas

Antiguamente, el grado de disociación se cuantificaba a partir de las medidas de conductividades aplicando la conductividad que tiene un equivalente de electrolito en el volumen de cálculo del grado de disociación (Λ_V) y la que tiene un equivalente de electrolito en un volumen infinito o volumen teórico en el cual el electrolito está disociado totalmente, Λ_∞ (se denomina conductividad equivalente a dilución infinita). Cuando se aplican estos valores de conductividad para calcular el grado de disociación se obtiene el denominado “grado de disociación aparente” que se cuantifica por el cociente de ambas: $\alpha_{V(\text{aparente})} = \Lambda_V / \Lambda_\infty$

En la actualidad la cuantificación del grado de disociación se realiza con mayor precisión a partir de las constantes de equilibrio que se cuantifican con mayor exactitud que las conductividades y por ello se expone su aplicación en el tema III.

II-4.- Cuantificación de las disoluciones químicas.

Numerosos métodos químicos y análisis químicos utilizan algún tipo de disolución lo cual implica que su cuantificación numérica sea fundamental. Para cuantificar una disolución se utilizan medidas físicas de masa y/o de volumen que se miden con un aparato o material de medida, pero tienen el inconveniente de que no se pueden sumar u operar cuando en una disolución existen distintos compuestos químicos. Por ejemplo, en disolución, no se pueden sumar gramos de calcio con gramos de magnesio y por ello estas medidas físicas se tienen que transformar en masas químicas y otros parámetros químicos con las cuales se pueda operar (por ejemplo, los moles de calcio y magnesio se pueden sumar para calcular una dureza de agua).

La unidad estándar de masa física es el gramo (g), aunque generalmente en los métodos y análisis químicos se utiliza el miligramo ($\text{mg} = 0,001 \text{ g}$), el microgramo ($\mu\text{g} = 10^{-6} \text{ g}$) y excepcionalmente el nanogramo ($\text{ng} = 10^{-9} \text{ g}$). De igual forma, la unidad estándar de volumen es el litro pero dado que en un laboratorio no se manejan litros, la unidad de volumen que se utiliza es el mililitro (mL) que está relacionado con el miligramo porque un mililitro de agua pura pesa un miligramo y por ello se aconseja que las unidades de masas físicas que se midan en gramos se transformen para operar en miligramos que químicamente se relacionan con los mililitros, en algunos parámetros.

Por otra parte, las medidas físicas de masa y volumen para su transformación en masas químicas y otros parámetros químicos requieren el conocimiento de dos matizaciones:

1ª.- Es necesario conocer, distinguir y emplear adecuadamente el material de laboratorio que se emplea para medir las masas físicas de los compuestos químicos, puesto que dicho material fija y establece de forma exacta las cifras que se deben emplear en los números obtenidos en cada medida y que pueden variar en función del material utilizado. Por otra parte, un aparato o material de medida puede dar un valor que puede

ser exacto o aproximado y el número del valor contiene una serie de dígitos o cifras exactas que se definen como “*cifras significativas*” y su escritura clarifica cuando una medida es exacta o aproximada.

2ª.- Los dígitos reales (enteros y decimales) exactos de un número obtenido en una medida que certifica un instrumento o material de medida son las “*cifras significativas*” y que también se definen como los dígitos que tienen un valor real incluidos en un número o medida. Para alcanzar la máxima exactitud en las cuantificaciones de disoluciones u operaciones químicas donde se utilizan las medidas físicas hay que utilizar los números únicamente con los dígitos que sean reales, es decir con todas sus cifras significativas como los indicados en la pantalla de una pesada en una balanza analítica o en la de otro instrumento o material de medida.

II-4.1.- Medida de masas en un laboratorio para la preparación de disoluciones.

Cuando un compuesto químico se va a utilizar para preparar una disolución que tiene que ser cuantificada, la metodología y material que se tiene que emplear depende del estado de agregación del compuesto puesto que puede ser diferente para los sólidos, para los líquidos y para los gases. Por otra parte, las medidas y las cuantificaciones, como se ha indicado, pueden ser aproximadas o exactas y para realizarlas se utiliza un material específico y en todos los casos hay que saber utilizar correctamente los números que certifica el material de laboratorio con sus cifras significativas. Por ello, es importante separar las medidas de masas en dos apartados, uno para sólidos y otro para líquidos, cuando se van a preparar sus disoluciones.

1º.- Preparación de disoluciones con *compuestos sólidos*: se cuantifican a partir de las masas físicas que se miden en gramos (“pesos”) y que pueden ser pesadas de forma exacta o de forma aproximada.

a) *Pesada exacta*: Se realiza únicamente cuando se necesita conocer una masa física (gramos) con la mayor precisión posible, que normalmente en química es la décima de miligramo. El instrumento que se utiliza es la *Balanza Analítica*, material que existe en un laboratorio con la mayor precisión que cuantifica la masa de un compuesto de forma exacta con una precisión de 0,0001 gramos. Por ello, el número obtenido en la pesada se debe escribir con las cuatro cifras decimales porque la balanza certifica la décima de miligramo, es decir una pesada exacta es _ _ _ , _ _ _ _ g.

Por dar la máxima precisión de una medida, que es su finalidad y por su delicada constitución, **solamente se debe utilizar** cuando se necesite conocer la décima de miligramo de un compuesto (ejemplo: se hace la pesada de 40,2538 g porque es necesario conocer el 8 para su utilización). El material que se emplea para realizar las pesadas exactas es el embudo pesasustancias (zapatilla) para compuestos sólidos pulverulentos (granulometría muy fina) o el vidrio de reloj para compuestos sólidos granulados. Un compuesto líquido se pesa con un recipiente adecuado para el líquido.



Balanza Analítica



Embudo Pesasustancias



Granatario



Vidrio de reloj

b) *Pesada aproximada*: Se realiza cuando se necesita una medida de una masa física (gramos) de un compuesto químico alrededor de un valor determinado de forma que una variación de $\pm 0,1$ g no influye en el método químico donde se utilice. Es decir, pesar aproximadamente 2,5 g significa que un peso entre 2,40 g y 2,60 g no influye en el proceso.

El instrumento que se utiliza es la balanza denominada *Granatario* que cuantifica la masa aproximada con una precisión de 0,1 o 0,01 gramos, lo que significa que las cifras que certifica son la décima o la centésima de gramo y el número de la pesada que se debe utilizar será ____, _ g o ____, __ g, respectivamente. El material que se emplea para realizar las pesadas normalmente es el vidrio de reloj para pequeñas cantidades de sólidos o bien un vaso de precipitados, recipiente donde se disuelve el sólido que se pesa.

2º.- Preparación de disoluciones con *compuestos líquidos*: se cuantifican a partir de las masas físicas (g) que se pueden obtener de forma exacta con el peso del líquido en la balanza analítica o midiendo un volumen (mL) con un material volumétrico específico exacto que se transforma por cálculo en gramos. Minoritariamente, se cuantifica la masa física (gramos) de una especie química líquida, realizando un peso exacto de su disolución con la balanza analítica, cuando se conoce la pureza exacta del líquido en porcentaje peso.peso (gramos de especie pura contenidos en 100 g de su disolución). En la práctica es más cómodo utilizar el tanto por uno, 0/1 ($g_{\text{especie}}/g_{\text{disolución}}$) que como se explica posteriormente, conocido este parámetro el cálculo es sencillo:

$$g_{\text{ESPECIE PURA}} = \text{Peso}_{\text{Disolución}} (g) \times \left(\% \text{ peso.peso} \times \frac{1}{100} \right) = \text{Peso}_{\text{Disolución}} (g) \times \left(\frac{g_{\text{ESPECIE PURA}}}{g_{\text{Disolución}}} \right)$$

La forma general para cuantificar y utilizar los compuestos líquidos en la preparación de sus disoluciones es mediante el material volumétrico de laboratorio que es específico para medir volúmenes de líquidos y como en el caso de los sólidos puede ser exacto y aproximado, aparte de tener otras dos finalidades que son el *contener* o *verter* el líquido. Un resumen del material es:

A.- Material volumétrico para *contener* que por su utilización puede ser:

- * Material de volumen *exacto*: Matraz aforado (tipos A y B, calibrados por pesada o volumen resp.).
- * Material de volumen *aproximado* con una graduación aproximada: Probetas, matraces erlenmeyers y vasos de precipitados.

B.- Material volumétrico para *verter* que por su utilización puede ser:

- * Material de volumen para verter un volumen *exacto*: Pipetas aforadas o graduadas (de uno o doble enrase y de tipo A y B, calibrados por pesada o volumen, respectivamente), y las buretas graduadas (pueden ser de tipo A y B, calibradas por pesada o volumen, respectivamente).
- * Material de volumen para verter un volumen *aproximado*: los vasos de precipitados y las probetas es El material más utilizado para la operación de verter o trasvasar.

II-4.2.- Cifras significativas en la preparación y cuantificación de disoluciones

Como se puede deducir del punto anterior en un laboratorio químico se pueden obtener y manejar distintos tipos de números en la preparación de disoluciones (exactos y aproximados) que se deben escribir y operar correctamente. Además, si algunos de ellos se utilizan en la metodología de un análisis químico para la obtención de un resultado numérico se tiene una incertidumbre en la exactitud final por posibles errores experimentales (a veces inevitables). Por ello, para reducir errores en todos los números, en las operaciones y en los resultados se deben aplicar las “*cifras significativas*” con el mismo método químico a diferentes tomas de muestra, denominadas *Alicuotas*. Los análisis realizados con las muestras se nombran como *Réplicas*.

Igualmente, como se ha indicado en el punto anterior los números químicos en un laboratorio se obtienen con un instrumento o material de medida. La división más pequeña que certifica el aparato o material de medida es la “*última cifra significativa*” que fija el valor final y real certificado de la medida. Al ser *cifra significativa* toda cifra o dígito que certifica un aparato o material de medida, no se puede eliminar ninguna cifra en los cálculos que se realicen, aparte de tener que cumplir la normativa de las operaciones.

Las cifras significativas son los dígitos del 1 al 9 y el cero es cifra significativa si está a la derecha del número (el cero a la izquierda no tiene valor real y no es cifra significativa). *Ejemplos*:

- * Pesada en una balanza granatario = 25,38 gramos $\Rightarrow$ la medida tiene 4 cifras significativas.

- * Pesada en una balanza analítica = 5,9850 gramos $\Rightarrow$ la medida tiene 5 cifras significativas;
Si es = 0,7540 g $\Rightarrow$ 4 cifras significativas; Si es = 0,0597 g $\Rightarrow$ tres cifras significativas; etc.
- * Una pipeta de 25 mL si tiene una precisión grabada de $\pm 0,01$ mL certifica entre 24,99 mL y 25,01 mL.
Su volumen se debe escribir 25,0 mL con el cero a la derecha para indicar su precisión.
- * Un volumen tomado con una probeta de 25 mL que no tiene precisión grabada indica que su volumen es aproximado y se debe escribir 25 mL.
- * Otros números certificados: 232,50 $\Rightarrow$ 5 cifras; 0,0279 $\Rightarrow$ 3 cifras; 2000,0 $\Rightarrow$ 5 cifras;
409256 $\Rightarrow$ 6 cifras; $6,120 \times 10^5 \Rightarrow$ 4 cifras; $4,37 \times 10^9 \Rightarrow$ 3 cifras; etc.

II-4.2-1.- Normativa para la utilización en Química de las Cifras Significativas.

1ª.- En un valor de medida o resultado *solamente puede incluirse una cifra significativa incierta*.

Ejemplo: Si el nivel de lectura en una bureta está entre los valores 18,4 y el 18,5 que son los valores certificados por la bureta, se utilizará el 18,4 si está más próximo al 4 o el 18,5 si está más próximo al 5. Como máximo, en caso de duda se puede escribir 18,45 mL.

2ª.- Cuando se realiza un cálculo y en el resultado hay que recortar el número de dígitos, el valor final se incrementa en una unidad si la cifra primera eliminada es igual o superior a 5.

3ª.- *Operación de sumar o restar*: El número resultado de una *suma o resta* de números que tienen cifras significativas se escribe con el mismo *número de decimales que el número que tiene menor número de decimales* que participa en la operación. Hay dos opciones:

a) Sumar y aplicar el criterio: $0,0587 + 12,29 + 1,0384 + 0,5832 = 13,9703 \Rightarrow R = 13,97$
(Es la opción más recomendada por comodidad)

b) Colocar previamente todos los sumandos con el número de decimales de la normativa y sumar:
 $0,0587 + 12,29 + 1,0384 + 0,5832 = 0,06 + 12,29 + 1,04 + 0,58 = 13,97$ (Puede haber pequeñas variaciones)

Ejemplo II-4.2-(1).- Calcular el número de gramos que hay en una fórmula del ZnSO_4 si los pesos de sus átomos son: Zn= 65,37, S= 32,064 y O= 15,999.

Gramos en el $\text{ZnSO}_4 = 65,37 + 32,064 \times 1 + 15,999 \times 4 = 65,37 + 32,064 + 63,996 = 161,43$ g

4ª.- *Operación de multiplicar o dividir*: El número resultado de una *multiplicación o división* de números con cifras significativas se escribe con la misma exactitud que el número que participa con menor exactitud o lo que es lo mismo, el resultado tiene el mismo número de cifras significativas que el número que participa con menor número de cifras significativas:

Ejemplo II-4.2-(2).- Realizar la operación: $32,187 \times 0,0301 \times 0,5246$

$\Rightarrow 32,187 \times 0,0301 \times 0,5246 \Rightarrow \text{Cálculo}_{\text{calculadora}} = 0,5082475 \Rightarrow \text{Resultado}_{\text{químico}} = 0,508$

(Nº 32,187 : exactitud de 1 en 32187 y cinco cifras significativas)

(Nº 0,5246 : exactitud de 1 en 5246 y cuatro cifras significativas)

(Nº 0,0301 : exactitud de 1 en 301 y tres cifras significativas $\Rightarrow$ Fija el resultado del producto)

Ejemplo II-4.2-(3).- Calcular el número de gramos que hay en una fórmula del $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ si los pesos de sus átomos son: Bi= 208,980, S= 32,064 y O= 15,999

$R_{\text{Calculadora}} = (208,980 \times 2) + (32,064 \times 3) + (15,999 \times 12) = 417,960 + 96,192 + 191,988 = 706,142$

a) Con la normativa aplicada al resultado de calculadora $\Rightarrow R = 706,14$

b) Aplicando la normativa a los sumandos individualmente:

$R = (208,980 \times 2) + (32,064 \times 3) + (15,999 \times 12) = 417,96 + 96,192 + 191,99 = 706,14$

Nota: cuando se realiza un producto de un número con cifras significativas por un dígito, dicho dígito no es cifra significativa y la operación equivale a realizar tantas sumas como indica el dígito. Ejemplo:

$$0,508 \times 3 = 0,508 + 0,508 + 0,508 = 1,524.$$

5ª.- El *logaritmo* de un número se escribe con el mismo número de cifras significativas que tiene el número. Ejemplos: $\log 8,32 = 0,920$; $\log (7,35 \times 10^4) = 4,866 \Rightarrow R = 4,87$;

6ª.- El *antilogaritmo* de un número se escribe con un número de dígitos igual al número de decimales que tiene el número original: $\text{antilog } 12,5 = 10^{12,5} = 3,1623 \times 10^{12} \Rightarrow R = 3 \times 10^{12}$

7ª.- El número que se obtenga como resultado en la pantalla de un aparato (potenciómetros, pHmetros, etc.) se debe escribir con el número de cifras significativas del concepto de medida del aparato. Ejemplos:

a) La medida de un pH con un pHmetro al aplicarle las reglas 5ª, 6ª y 7ª implica que el resultado de *pH* (y por tanto el *pOH*) sólo debe tener dos cifras decimales, aunque en la pantalla del pHmetro aparezcan tres o cuatro decimales.

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log (7,35 \times 10^{-4}) = 4,87 \quad ; \quad \text{Si el pH} = 3,22 \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-3,22} = 6,03 \cdot 10^{-4}.$$

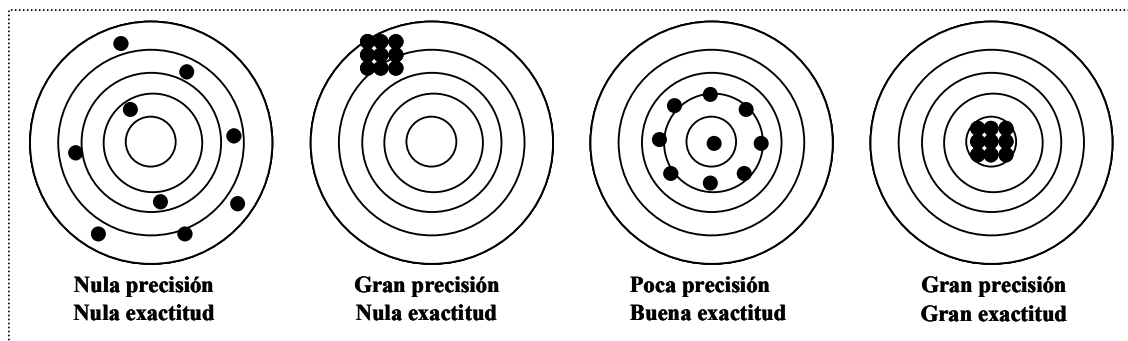
b) Los resultados que se obtengan con una calculadora se deben escribir con las cifras significativas de los conceptos que se han calculado. Ejemplo, operando números con 4 cifras significativas, si en la calculadora aparece 327,5334 se debe escribir y operar con el número 327,5.

II-4.2-2.- Estadística básica para la cuantificación práctica de las disoluciones: Precisión y Exactitud.

Las disoluciones que se preparan en el laboratorio pueden tener distintas finalidades en función de sus aplicaciones químicas. Como se ha indicado pueden ser preparadas de forma aproximada o de forma exacta. Las aproximadas suelen ser utilizadas para obtener un medio acuoso específico de un proceso químico, por ejemplo para poner un medio ácido (HCl , H_2SO_4 , ...), un medio básico (NaOH), un medio acético, un medio amoniacal, un medio tamponado a un pH determinado, etc., o bien para preparar una disolución que se tiene que analizar (HCl , NaOH , ...). Las que son preparadas de forma exacta, normalmente son utilizadas en algún análisis químico en el cual se realiza una cuantificación.

Dado que una cuantificación química lleva consigo una incertidumbre en el resultado que se obtiene, las cifras significativas aplicadas en todas las cuantificaciones y operaciones permite por un lado obtener un resultado “*Aceptable y Seguro*” y por otro, aplicar una normativa estadística que analice los *errores* que se han podido producir (humanos o del método aplicado) e incluso permite poder rechazar alguno de los resultados obtenidos si se realizan las réplicas necesarias para obtener una buena reproducibilidad o una concordancia química en los resultados.

La metodología estadística básica, utilizada normalmente en la cuantificación de disoluciones en el laboratorio, se fundamenta en los conceptos de *Precisión* (reproducibilidad o concordancia de los resultados obtenidos de la misma manera en varias réplicas que permite, mediante una serie de parámetros, obtener el resultado final definitivo que se acepta) y la *Exactitud* (cuantifica la desviación de un resultado respecto a su valor verdadero (si es conocido) o respecto al valor aceptado obtenido con los parámetros de la precisión). El cuadro 4 expone ambos conceptos con unas dianas cuyo centro es el Resultado Real y con los puntos que son los resultados obtenidos.



A.- Precisión de una cuantificación: Es la reproducibilidad o concordancia de los resultados obtenidos de la misma manera en varias réplicas que permite, mediante una serie de parámetros, obtener el resultado final definitivo que se acepta. La mejor forma de entender la utilización de los parámetros (mecanismo práctico) es mediante un ejemplo de cuantificación.

Ejemplo de cuantificación: Se analiza el calcio en un sólido con cinco réplicas, obteniendo los resultados:

$R_1 = 0,1010$ g; $R_2 = 0,1020$ g; $R_3 = 0,1005$ g; $R_4 = 0,1030$ g y $R_5 = 0,1015$ g. *Parámetros de la cuantificación:*

1ºA.- Media de los resultados ($\bar{m}$): es el valor numérico obtenido al dividir la suma de los valores de los resultados por el número de las medidas o réplicas, es decir:

$$\bar{m} = \frac{\sum_{i=1}^N r_i}{N} = \frac{0,1010 + 0,1020 + 0,1005 + 0,1030 + 0,1015}{5} = \frac{0,5080}{5} = 0,1016 \text{ g}$$

1ºB.- Mediana de los resultados (m): figura en la bibliografía para sustituir a la media pero tiene una escasa aplicación porque hay que ordenar los resultados de menor a mayor y por tener dos opciones:

a) Si el número de medidas es *impar*, la mediana es el valor de la serie de resultados alrededor del cual el resto de los valores están igualmente dispersados una vez ordenados de menor a mayor

$R_3 = 0,1005$ g ; $R_1 = 0,1010$ g ; **$R_5 = 0,1015$ g** ; $R_2 = 0,1020$ g ; $R_4 = 0,1030$ g ($\Rightarrow m = 0,1015$)

b) Si el número de medidas es *par*, la mediana es la media del par de valores centrales alrededor del cual el resto de los valores están igualmente dispersados una vez ordenados de menor a mayor. Si suponemos que se ha realizado una sexta réplica que ha dado un resultado de $R_6 = 0,1013$:

$R_3 = 0,1005$ g ; $R_1 = 0,1010$ g ; **$R_6 = 0,1013$ g** ; **$R_5 = 0,1015$ g** ; $R_2 = 0,1020$ g ; $R_4 = 0,1030$ g

En este caso la mediana es $m = (0,1013 + 0,1015)/2 = 0,1014$

2º.- Dispersión o desviación de la cuantificación, (Δ): cuantifica la reproducibilidad o concordancia de los resultados con los conceptos de *absoluto o relativo*:

a) **Dispersión Absoluta:** Es la diferencia entre el valor máximo y el mínimo de todas las medidas realizadas.

En el ejemplo expuesto: $\Delta_{\text{absoluto}} = R_{4(\text{máximo})} - R_{3(\text{mínimo})} = 0,1030 - 0,1005 = 0,0025$

Inconveniente: no considera si los resultados obtenidos son elevados o de pequeña magnitud, por ejemplo en otro análisis con resultados mayores: $\Delta_{\text{absoluto}} = 1,1030 - 1,1005 = 0,0025$ (misma dispersión absoluta).

b) **Dispersión Relativa:** Es el porcentaje de la *dispersión absoluta* respecto al mayor valor. Es la dispersión que define mejor la cuantificación y por ello es el más utilizado.

En el ejemplo expuesto: $\Delta_{\text{relativo}} = 0,0025 \times 100 / 0,1030 = 2,4 \%$

Con resultados mayores: $\Delta_{\text{relativo}} = 0,0025 \times 100 / 1,1030 = 0,23 \%$ $\Rightarrow$ Indica una mayor precisión

3º.- Desviación respecto a la media ($|R_i - \bar{m}|$): es la diferencia en valor absoluto entre un resultado y la media de todos los resultados. Es utilizada para calcular el parámetro desviación estándar.

$|R_1 - \bar{m}| = |0,1010 - 0,1016| = 0,0006$; $|R_2 - \bar{m}| = |0,1020 - 0,1016| = 0,0004$; $|R_3 - \bar{m}| = |0,1005 - 0,1016| = 0,0011$;

$|R_4 - \bar{m}| = |0,1030 - 0,1016| = 0,0014$; $|R_5 - \bar{m}| = |0,1015 - 0,1016| = 0,0001$

4º.- Desviación Estándar (DE: σ o s): Es una expresión matemática estadística que se aplica a una serie de N valores o N resultados y que se cuantifica de dos formas, en función de su utilización:

$$(I) \quad \sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (R_i - \bar{m})^2}{N}} \quad ; \quad (II) \quad s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (R_i - \bar{m})^2}{N-1}}$$

Se emplea la expresión I (" σ ") en estudios estadísticos que tienen un número elevado de datos (matemáticos, sondeos estadísticos, ...) y se utiliza la expresión II (" s ") cuando la serie de valores son pocos, como son los resultados químicos y por esta razón en el texto se utiliza la expresión II (" s ").

Explicación general de la aplicación de la Desviación Estándar: Cuando se realizan muchas medidas, los resultados se aproximan a una curva de distribución ideal denominada Campana de Gauss de distribución por frecuencias de desviaciones, cuyo eje central es la media de las medidas ($\bar{m}$) (más información en libros de estadística). La curva indica el porcentaje de precisión aplicando los intervalos ($\bar{m} \pm 1.\sigma$), ($\bar{m} \pm 2.\sigma$) y ($\bar{m} \pm 3.\sigma$) que son los *criterios de incertidumbre o de rechazo* que establecen el porcentaje de probabilidad o precisión. Un valor en el entorno de ($\bar{m} \pm 1.\sigma$) tiene la precisión (probabilidad) del 68,26 %; un valor en el entorno de ($\bar{m} \pm 2.\sigma$) tiene la precisión (probabilidad) del 95,46 % y un valor en el entorno de ($\bar{m} \pm 3.\sigma$) tiene la precisión (probabilidad) del 99,74 %. En los análisis químicos se utilizan los entornos ($\bar{m} \pm 2.s$) y ($\bar{m} \pm 3.s$) para fijar un resultado, siendo el más generalizado el ($\bar{m} \pm 2.s$), es decir:

$$\text{Resultado químico} \Rightarrow R = \bar{m} \pm 2 \times s$$

expresión que indica que el resultado del análisis está comprendido entre un valor máximo = $\bar{m} + 2.s$ y un valor mínimo = $\bar{m} - 2.s$.

5º.- Desviación Estándar Relativa (DER) o Coeficiente de Variación (CV): Es el porcentaje de la desviación estándar respecto a la media (la definición es el origen de la denominación). Para evitar confusiones con la Desviación Estándar se utiliza de forma más general la denominación Coeficiente de Variación:

$$DER (\%) = CV (\%) = \frac{s}{\bar{m}} \times 100$$

El coeficiente de variación tiene dos importantes aplicaciones prácticas:

a) Dar la precisión de un resultado o análisis de forma porcentual: $\text{Resultado} \Rightarrow R = \bar{m} \pm CV\%$

b) Tener un parámetro para poder eliminar un resultado de una serie. Cuando CV (%) es superior a un valor establecido en la exactitud de la metodología del análisis químico realizado, es necesario hacer un estudio de los resultados obtenidos para eliminar el que origina el elevado valor del coeficiente de variación. En la práctica, normalmente se elimina el que presenta mayor dispersión respecto a la media y con el resto de resultados se calcula de nuevo el CV (%); otras normativas de eliminación de resultados se exponen en la bibliografía de Química Analítica (Quimiometría).

B.- Exactitud de una cuantificación: cuantifica la proximidad o desviación de un resultado respecto al valor verdadero V (si es conocido) o del valor Aceptado (A) que se obtiene con los parámetros de la precisión.

Se cuantifica en *términos de error* con un signo positivo (si el resultado está por exceso) o con un negativo (si está por defecto) en sus conceptos *absoluto* y *relativo*:

* **Error absoluto:** Es la diferencia entre el resultado obtenido y el valor verdadero o aceptado:

$$E_{\text{Absoluto}} = R_i - V \quad \text{o} \quad E_{\text{Absoluto}} = R_i - A$$

Cuantifica la incertidumbre absoluta y el signo de la diferencia expresa si el error es por exceso (+) o por defecto (-). El concepto de error absoluto no se suele aplicar por ser un dato ambiguo que no representa fielmente el análisis realizado por depender de la cantidad de muestra tomada.

* **Error relativo:** Es el porcentaje (%) del error absoluto frente al valor verdadero o aceptado:

$$E_r (\%) = \frac{(R_i - V)}{V} \times 100 \quad ; \quad E_r (\%) = \frac{(R_i - A)}{A} \times 100$$

Cuantifica la incertidumbre relativa y es independiente de la cantidad de muestra tomada.

Conclusión en la cuantificación práctica de las disoluciones o en un análisis:

Una cuantificación rigurosa o un análisis químico se realiza repitiendo la misma metodología en varias muestras tomadas de la misma manera (*Réplicas*). Lo normal son cuatro o cinco réplicas y a los cuatro o cinco resultados se aplica:

$$\text{Media} \Rightarrow \text{Dispersión relativa (\%)} \Rightarrow \text{Desviación respecto a la media} \Rightarrow \text{Desviación estándar} \Rightarrow \\ \Rightarrow \text{CV (\%)} \Rightarrow \text{Resultado} \Rightarrow R = \bar{m} \pm 2 \times s \text{ o } R = \bar{m} \pm \text{CV (\%)} \Rightarrow \text{Valor máximo y mínimo}$$

En la práctica una forma cómoda y precisa de exponer los resultados obtenidos y obtener un resultado final es mediante la confección de una hoja Excel que contenga todos los conceptos indicados con el resultado máximo y mínimo. Un modelo sencillo, que se incluye en el CD que se adjunta con el libro, es:

	A	B	C	D	E	F	G
1							
2			Resultados	$R_i - \bar{m}$		Nº CÁLCULOS =	5
3		Réplica 1ª =	0,1010	0,0006			
4		Réplica 2ª =	0,1020	-0,0004		Desviación	Estándar
5		Réplica 3ª =	0,1005	0,0011		s (DE) =	0,0010
6		Réplica 4ª =	0,1030	-0,0014			
7		Réplica 5ª =	0,1015	0,0001		Coficiente	de Variación
8		MEDIA =	0,1016			CV (%) =	0,95
9			$\Sigma (R_i - \bar{m})^2 =$	3,70E-06			
10						Resultado	Final :
11			Desviación	Relativa :		Máximo =	0,1026
12			R _{MÁXIMO} =	0,1030		Mínimo =	0,1006
13			R _{MÍNIMO} =	0,1005		% (DR) =	1,88
14			% DR =	2,43			

Las casillas en las que figuran los números en negrita son aquellas en las cuales se escriben las expresiones o fórmulas de los conceptos que tiene que calcular la hoja Excel. Ejemplos en la D3 se escribe C3-C8 (similares son la D4, D5, D6 y D7), ...

II-4.3.- Parámetros químicos de masa: masas químicas.

Con las masas físicas y con los pesos de los elementos (peso atómico) y de los compuestos químicos (suma de los pesos atómicos de los elementos que los forman), se calculan los parámetros químicos de masa (masas químicas que no son cuantificables físicamente con una balanza) para realizar las cuantificaciones de las disoluciones o bien se aplican a las fórmulas que figuran en las reacciones para realizar los cálculos químicos necesarios. Por ello, en principio, para definir las masas químicas hay que distinguir los distintos tipos de fórmulas químicas que se utilizan en las reacciones y su existencia real:

a) *Fórmula química atómica o fórmula atómica*: es el símbolo del átomo simple de un elemento químico que se expone en la Tabla Periódica con la unidad como subíndice numérico. Su fórmula no implica que tenga una existencia real, pudiendo existir de forma única, dímera, como anión o como catión. Ejemplos: a) el hidrógeno no existe como H y existe como dímero, H₂; b) el cloro no existe como Cl y existe como dímero, Cl₂, y como anión, Cl⁻; c) el sodio existe como elemento, Na, y como catión, Na⁺, etc.. El número de gramos que pesa el átomo simple, es la masa química denominada “Peso Atómico”.

b) *Fórmula química empírica o fórmula empírica*: es la escritura de una fórmula química de un compuesto formado por dos o más átomos en forma simplificada para expresar la proporción en la cual están unidos los átomos, es decir, una fórmula con los subíndices numéricos mínimos posibles. Por ello, como está simplificada, es una fórmula de un compuesto que no supone tener existencia real. Ejemplos: a) el fluoruro