



VNIVERSITATIS VALÈNCIA

Laboratorio de Química Analítica I

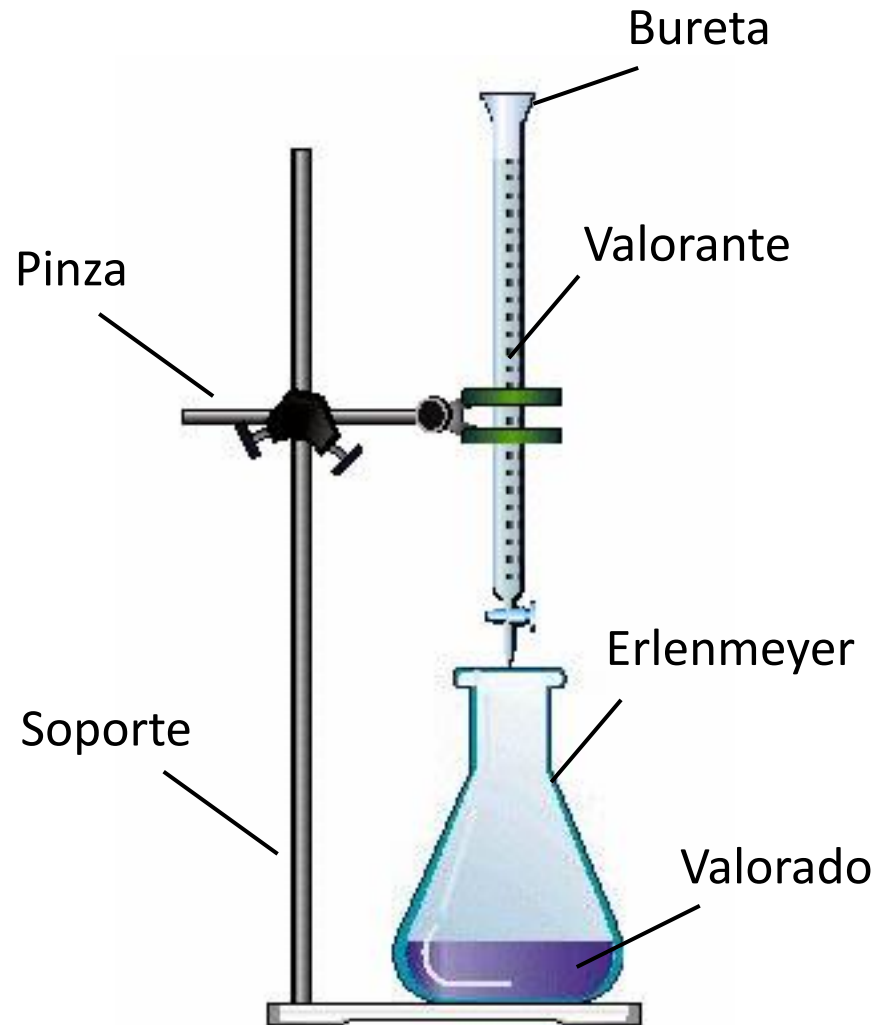
Seminario de análisis volumétrico y gravimétrico

Grado en Química
Curso 2024/25

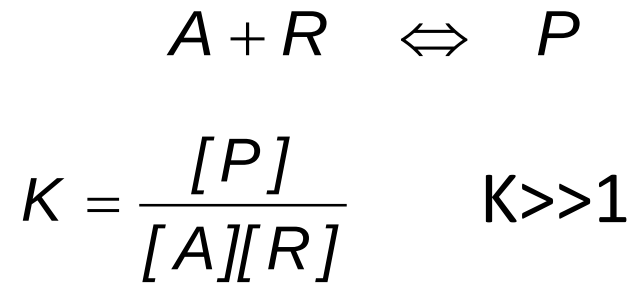
1. Introducción a las valoraciones: cálculos en el punto de equivalencia.
2. Disoluciones patrón y sustancias patrón tipo primario.
3. Detección del punto de equivalencia.
4. Material volumétrico.
5. Clasificación de las valoraciones.
6. Aplicaciones.
7. Introducción al análisis gravimétrico.
8. Redondeo de cifras

Valoración: Método que permite determinar la concentración de un analito en una muestra. Se basa en un **proceso dinámico** en el que a la muestra se le añade una disolución estándar de concentración conocida que **reacciona de manera estequiométrica** con el analito.

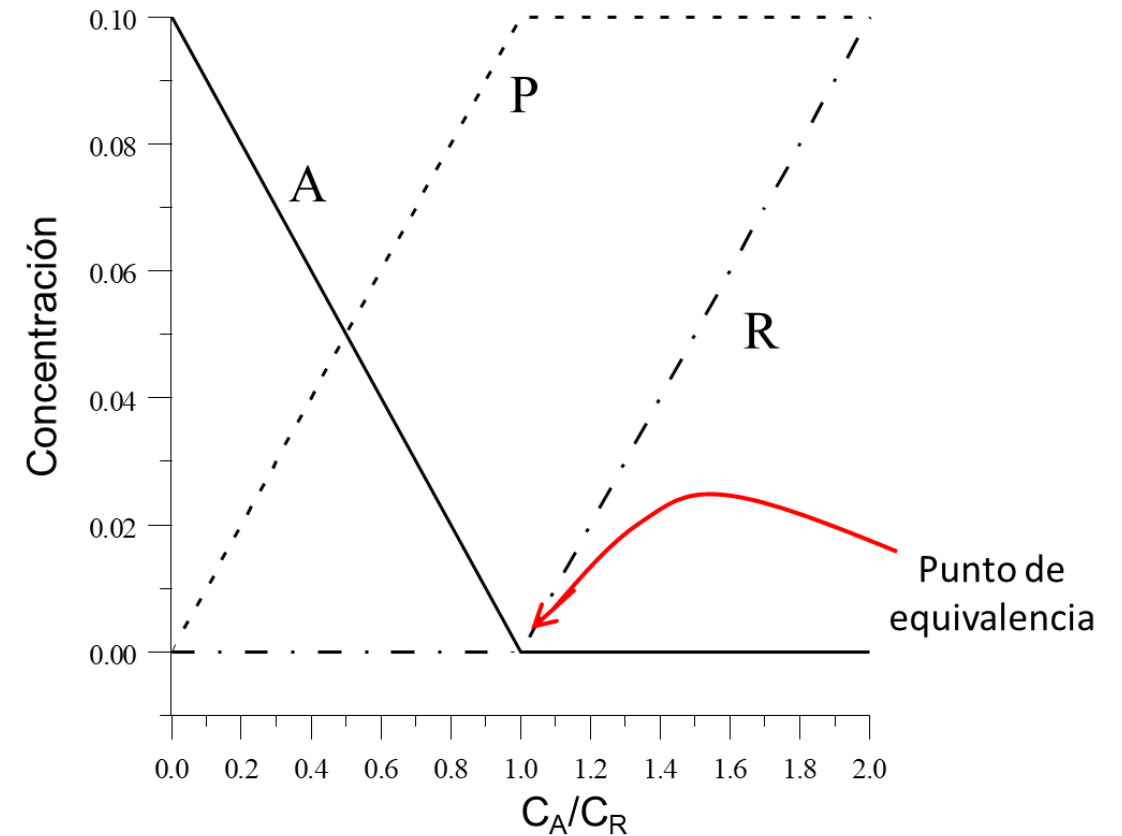
- **Valorante:** agente activo con el que se realiza la valoración (reactivo que se añade paulatinamente).
- **Valorado:** sustancia, en cantidad fija, a la que se añade el valorante.



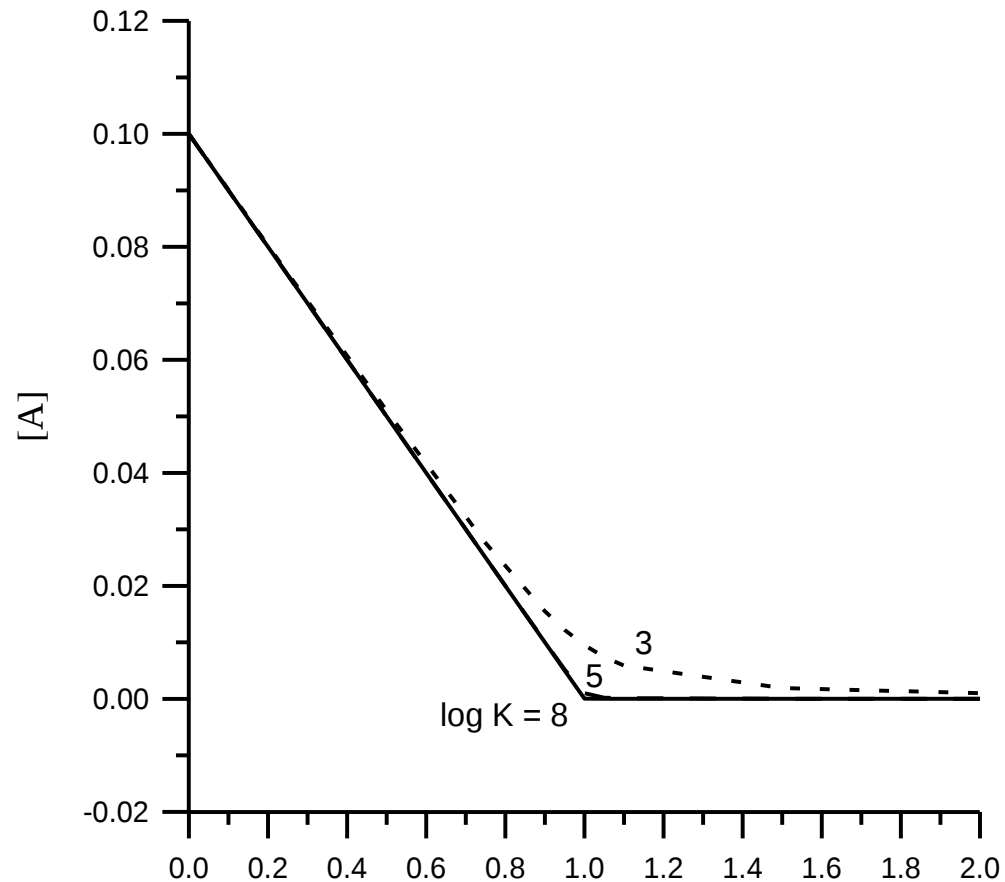
Curva de valoración: Evolución del valorante y valorado durante el proceso.



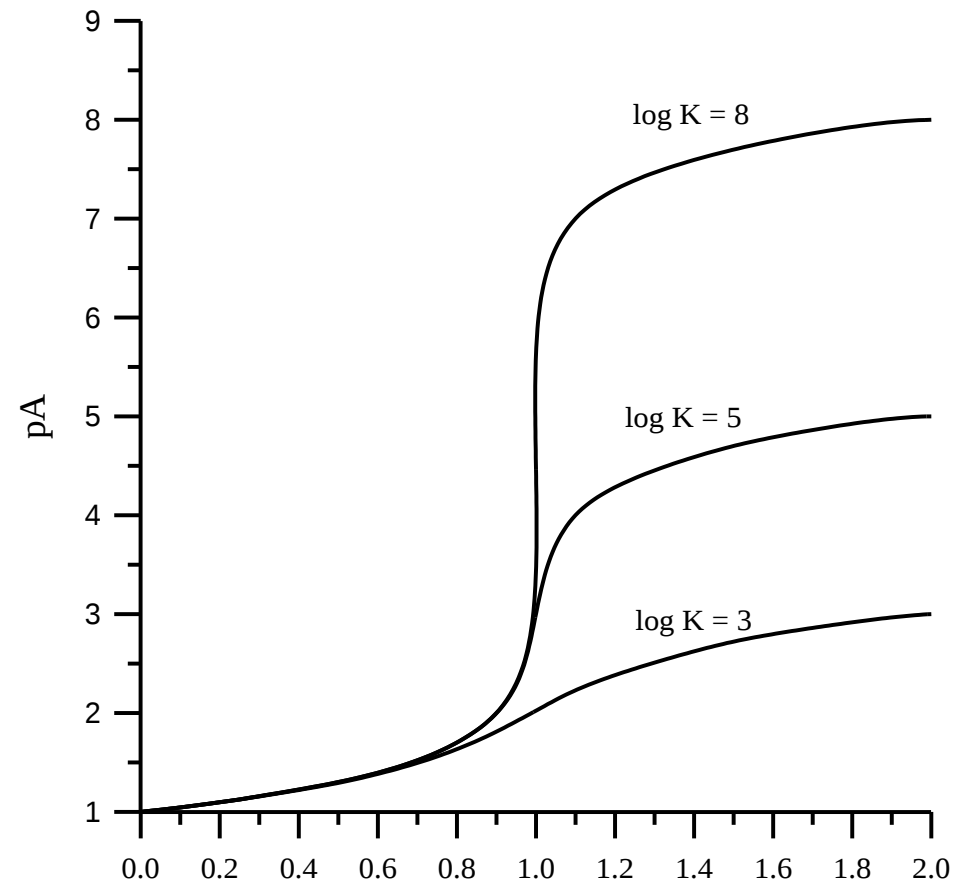
El punto en el que la cantidad de R es exactamente la necesaria para que reaccione estequiométricamente con A se conoce como **punto de equivalencia**.



Curvas de valoración lineales



Curvas de valoración logarítmicas



Características de una reacción volumétrica

- Cuantitativa ($K_{eq} > 10^7$)
- Rápida
- Estequiometria conocida
- Sin reacciones laterales (errores por exceso o defecto)
- Disponibilidad de disoluciones patrón
- Sistema de indicación fiable

Cálculos en el punto de equivalencia



En el punto de
equivalencia



$$\frac{n_A^o}{a} = \frac{n_R^o}{r}$$



$$n_A^o = C_A^o V_A$$

$$\frac{C_A^o V_A}{a} = \frac{C_R^o V_R}{r}$$



$$C_A^o = \frac{a V_R}{r V_A} C_R^o$$

Cálculos en el punto de equivalencia

En los casos en los que el reactivo patrón se añade sólido en el Erlenmeyer y se valora con la disolución de analito...

En el punto de equivalencia $\Rightarrow \frac{n_A^o}{a} = \frac{n_R^o}{r} \Rightarrow \frac{C_A^o V_A}{a} = \frac{g_R / M_R}{r} \Rightarrow \boxed{C_A^o = \frac{a}{r} \frac{g_R}{M_R} \frac{1}{V_A}}$

$n_A^o = C_A^o V_A$
 $n_R^o = \frac{g_R}{M_R}$

Para determinar la concentración del analito es necesario conocer perfectamente la concentración del reactivo. Para ello se utilizan **sustancias patrón de tipo primario (sptp)**.

Las sptp deben cumplir una serie de requisitos:

1. Elevada pureza
2. Alta estabilidad
3. Ausencia de agua de hidratación
4. Masa molar suficientemente elevada
5. Precio



Disolución patrón

Ejemplos de sptp

- **Fuente de iones H^+ :** Hidrogenoyodato de potasio: $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$. (99.9%) , Acido sulfámico, $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ (99.999 %), Hidrógenoftalato de potasio (99.99 %) entre otros.
- **Fuente de iones OH^- :** Na_2CO_3 (99.995 %), THAM (tris-(hidroximetil)aminometano) $(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$ (99.95%)
- **Fuente de iones Ag^+ :** AgNO_3 (99.99-99.9999 %).
- **Fuente de iones Cl^- :** NaCl (99.99-99.999 %) y KCl (99.98-99.999%).

Ejemplos de sptp

- **Fuente de iones SCN^- :** KSCN (99.995 %).
- **Fuente de metales:** CaCO_3 (99.99%), ZnAc_2 (99.99%), Zn (99.999%), $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.
- **Oxidantes:** $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sptp. 99.99%. Disoluciones de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 99.99%. Disoluciones de Ce(IV), I_2 resublimado.
- **Reductores:** $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 99.99%. Estandarizar disoluciones de MnO_4^- , Ce(IV), $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.99 % Fuente de iones Fe_2^+ .

Sustancias patrón tipo secundario

Se utiliza en aquellos casos en los cuales no se logra encontrar un sptp o no conseguimos reacciones suficientemente cuantitativas con este.

Al no ser sustancias de elevada pureza, su concentración debe determinarse a partir de sptp (estandarización).

Ejemplos de sustancias patrón de tipo secundario

- **Fuente de iones H^+ :** HCl , H_2SO_4 , $HClO_4$
- **Fuente de iones OH^- :** $NaOH$, KOH
- **Disoluciones patrón de EDTA:** $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ se valora frente a $CaCO_3$ sptp.
- **Disoluciones oxidantes:** $KMnO_4$
- **Disoluciones reductoras:** $Fe(II)$, Na_2SO_3

Para determinar el punto de equivalencia durante una valoración se utilizan los **indicadores**.

La determinación del punto de equivalencia nunca es exacta, se trata de una estimación (**punto final**) y existe un error asociado:

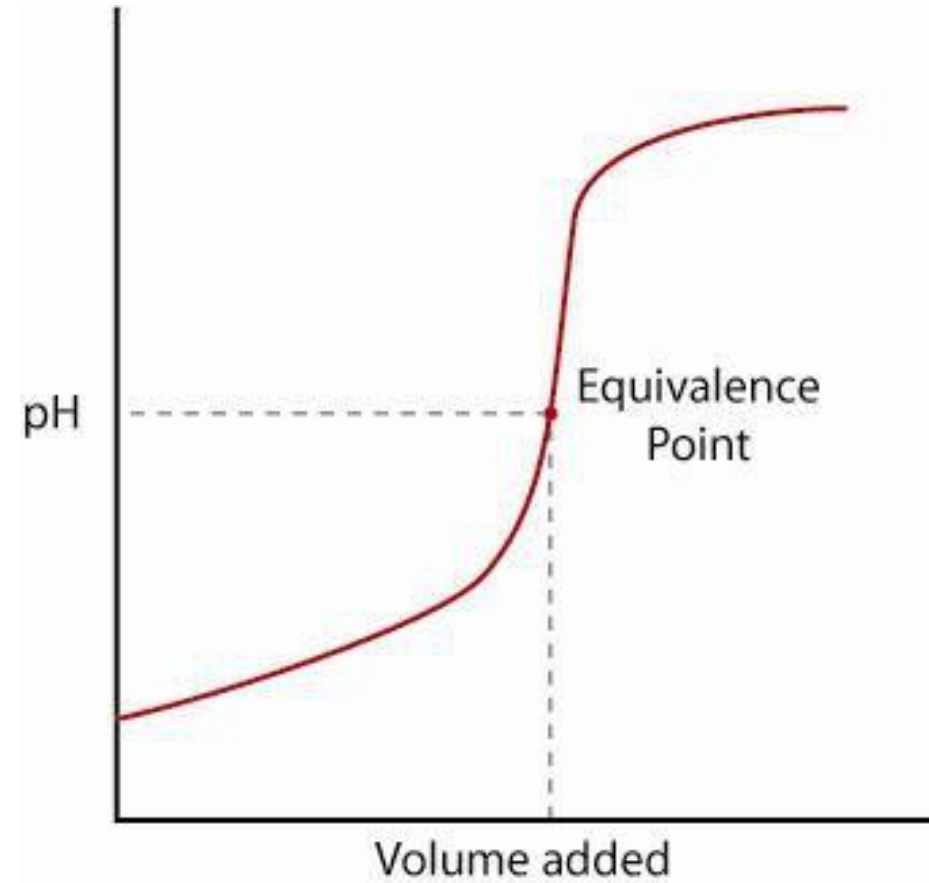
$$\varepsilon_r = \frac{V_f - V_{eq}}{V_{eq}} \times 100$$

Los **sistemas indicadores** pueden dividirse en dos grupos:

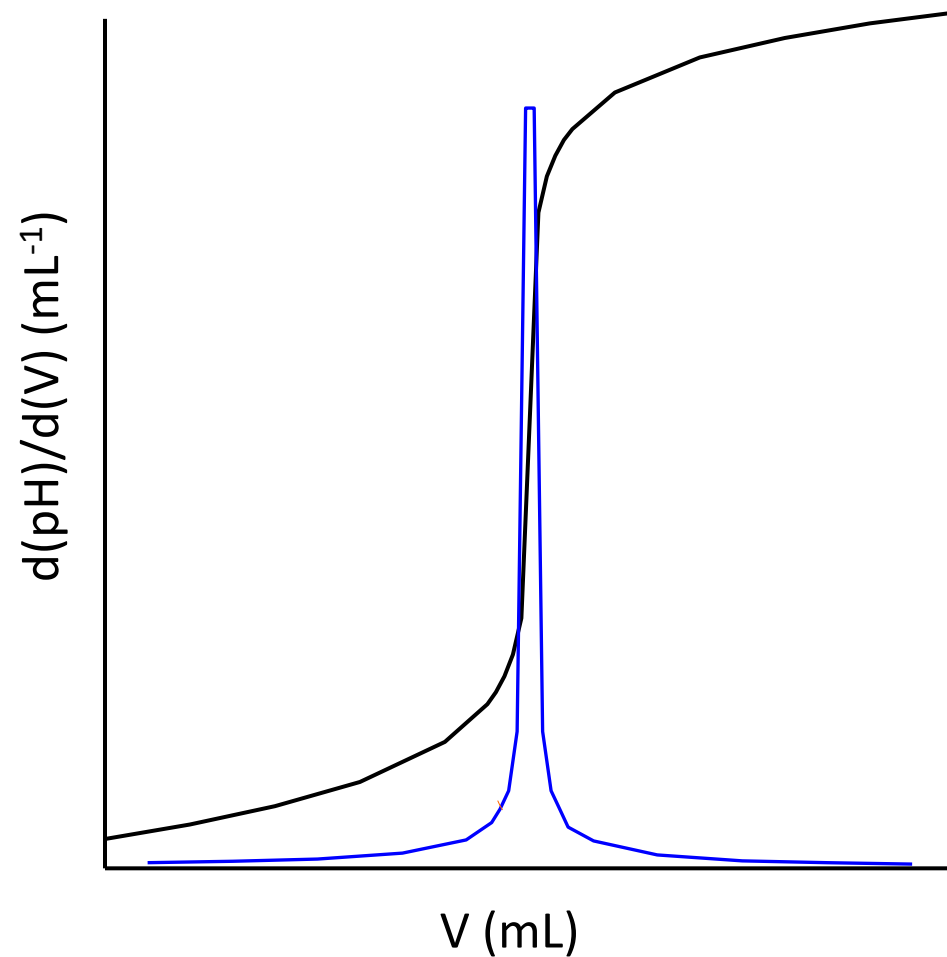
1. Indicación instrumental

Se registra la magnitud medida (e. g. pH) en función del volumen de valorante añadido.

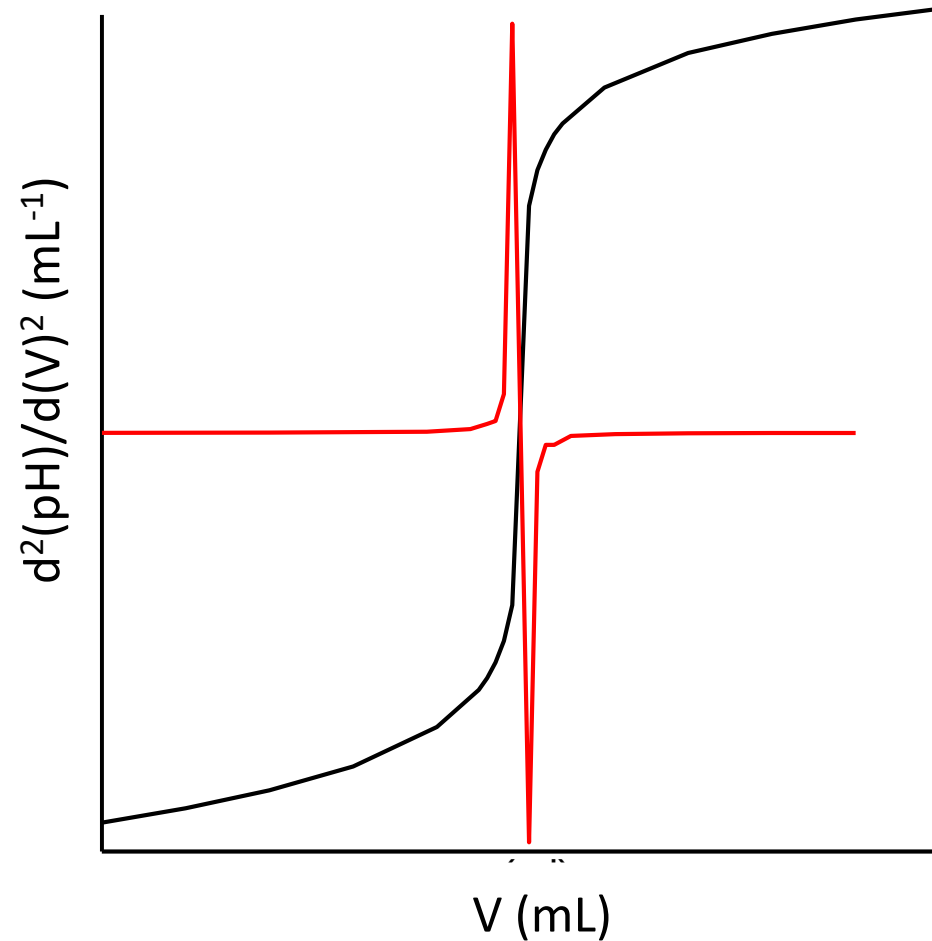
¿Cómo conocer el punto de equivalencia?



1º derivada

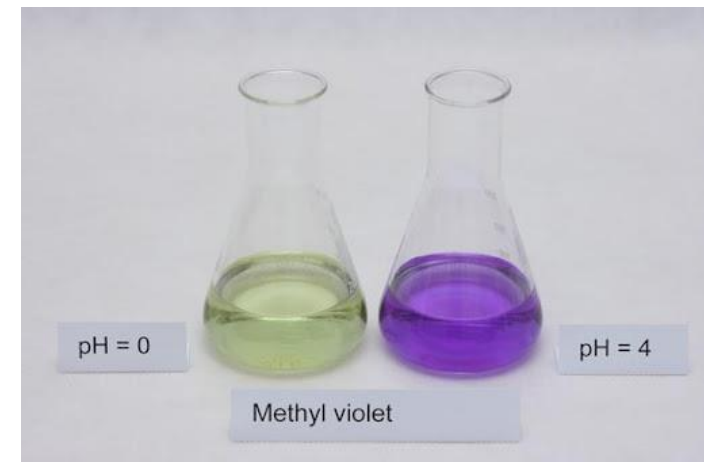


2º derivada



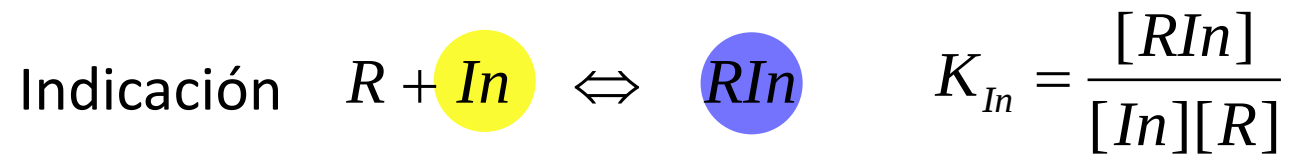
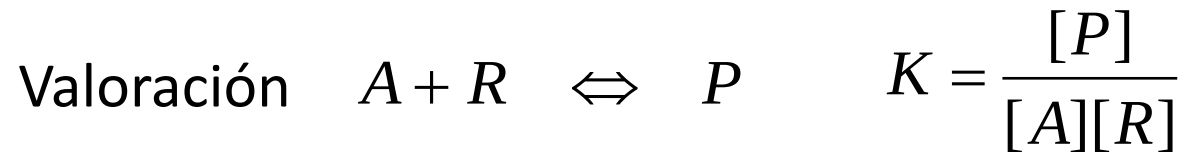
2. Indicación química

Los **indicadores** químicos son sustancias que se adicionan al medio y que presentan características diferentes (observables) antes y después del punto de equivalencia (por lo general un cambio de color intenso). El cambio es producido por el exceso de reactivo valorante después del punto de equivalencia.



2. Indicación química

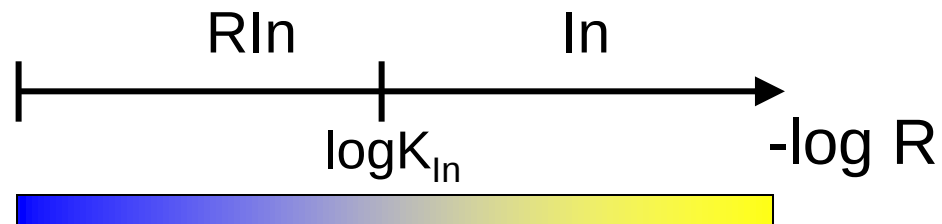
Si el indicador (In) reacciona con el reactivo



¡Importante!

$$K > K_{\text{In}}$$

$$\log K > \log K_{\text{In}}$$

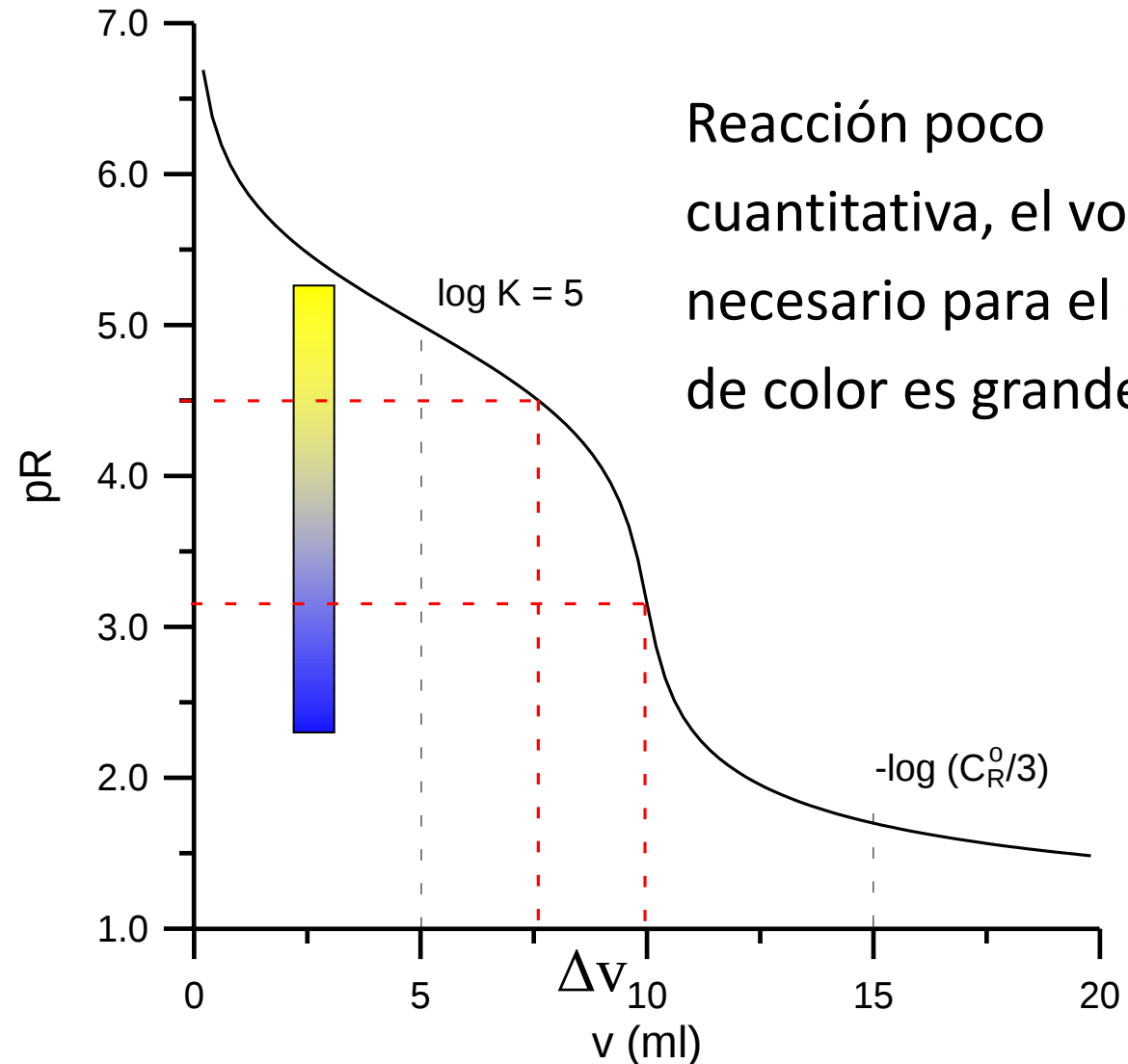


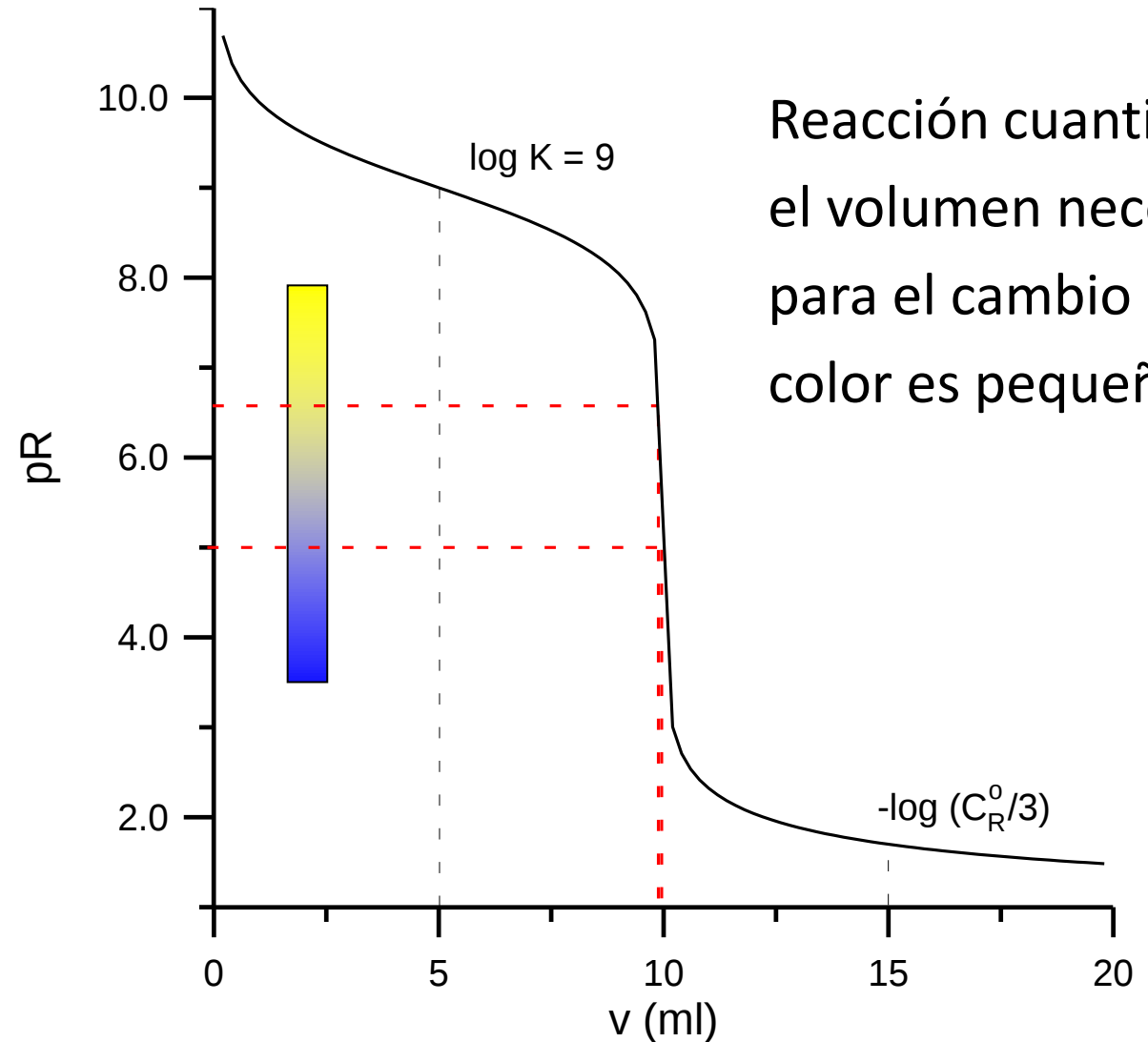
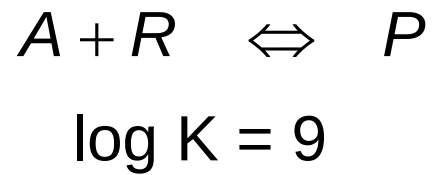
Intervalo de viraje: $\log K_{\text{In}} \pm 1$



$$\log K = 4$$

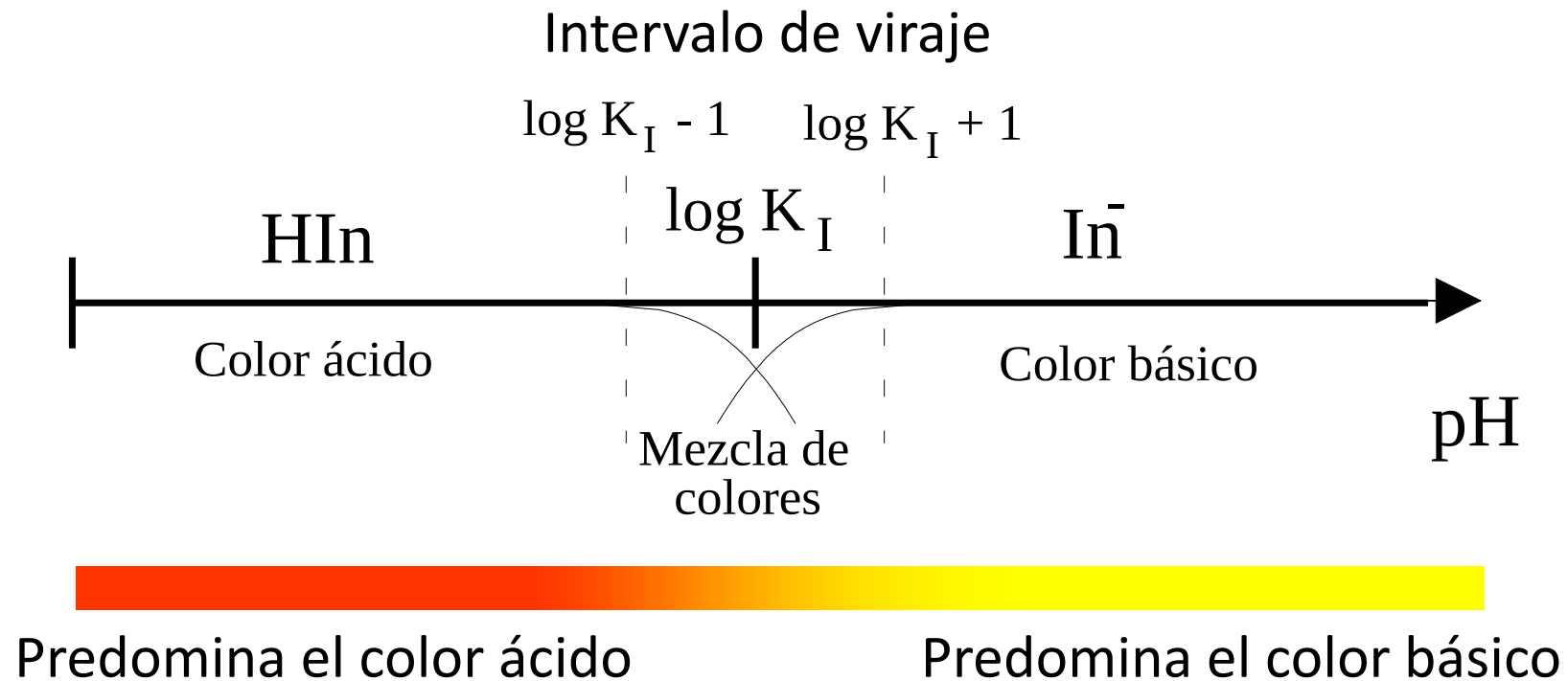
La constante de la reacción volumétrica debe ser suficientemente alta para que el cambio de color tenga lugar con una pequeña adición de volumen.



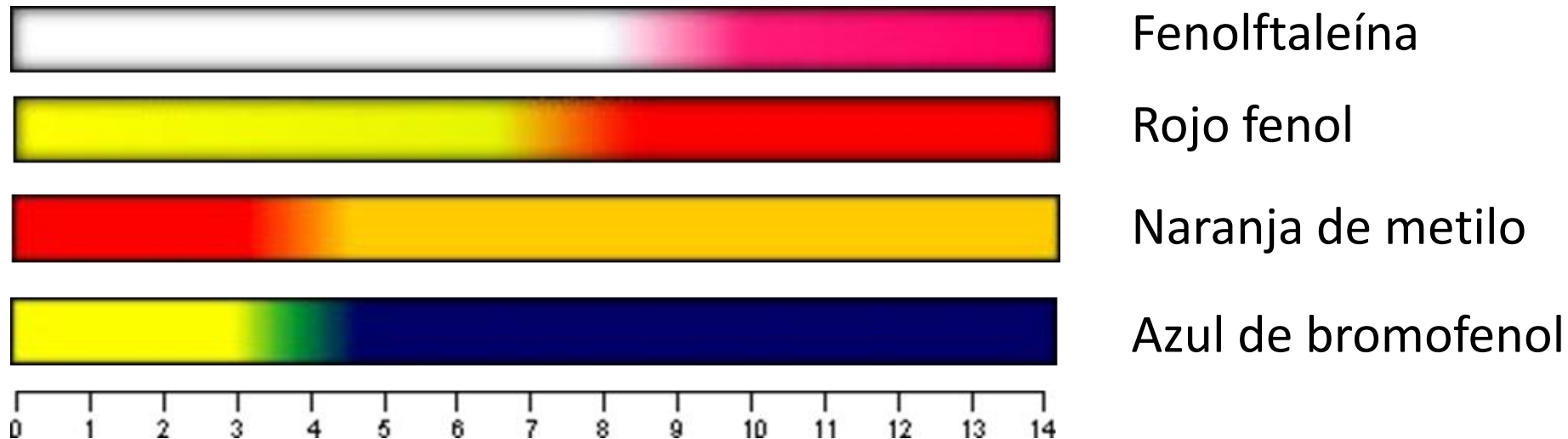


Reacción cuantitativa,
el volumen necesario
para el cambio de
color es pequeño.

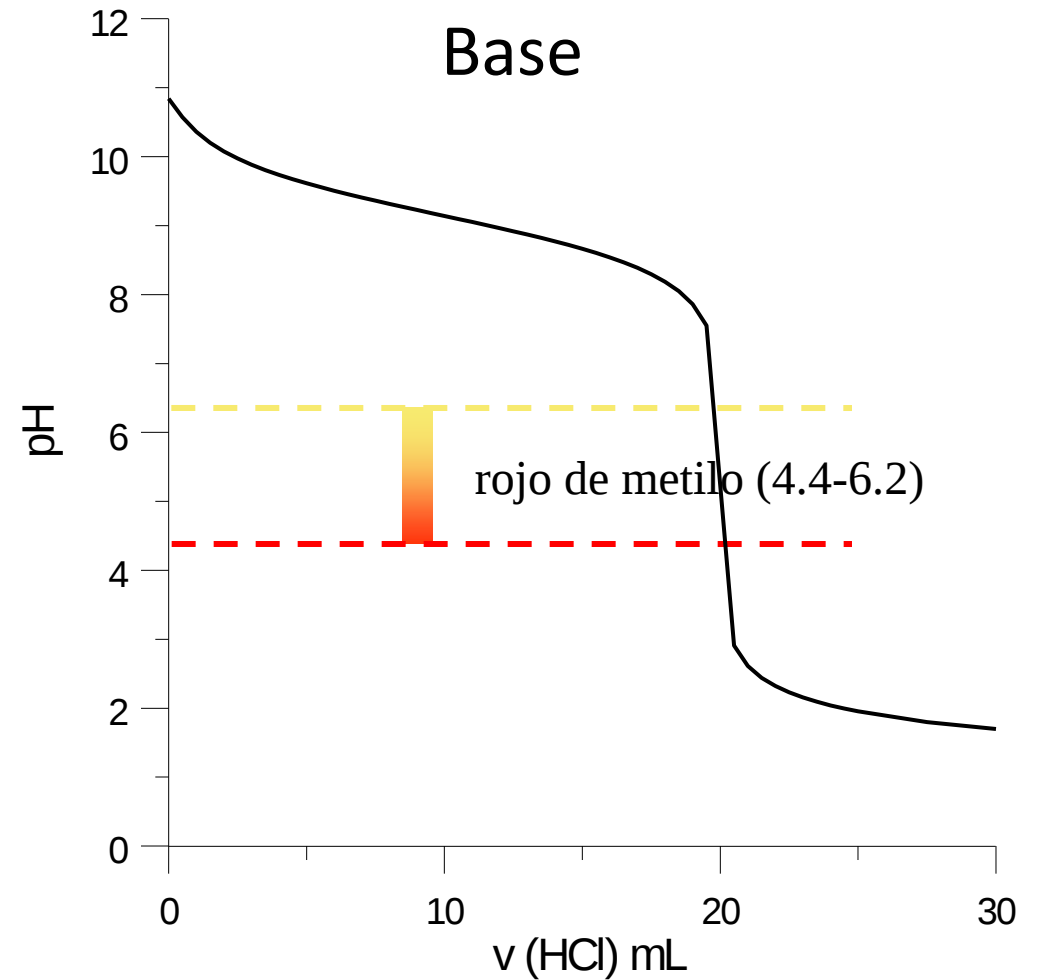
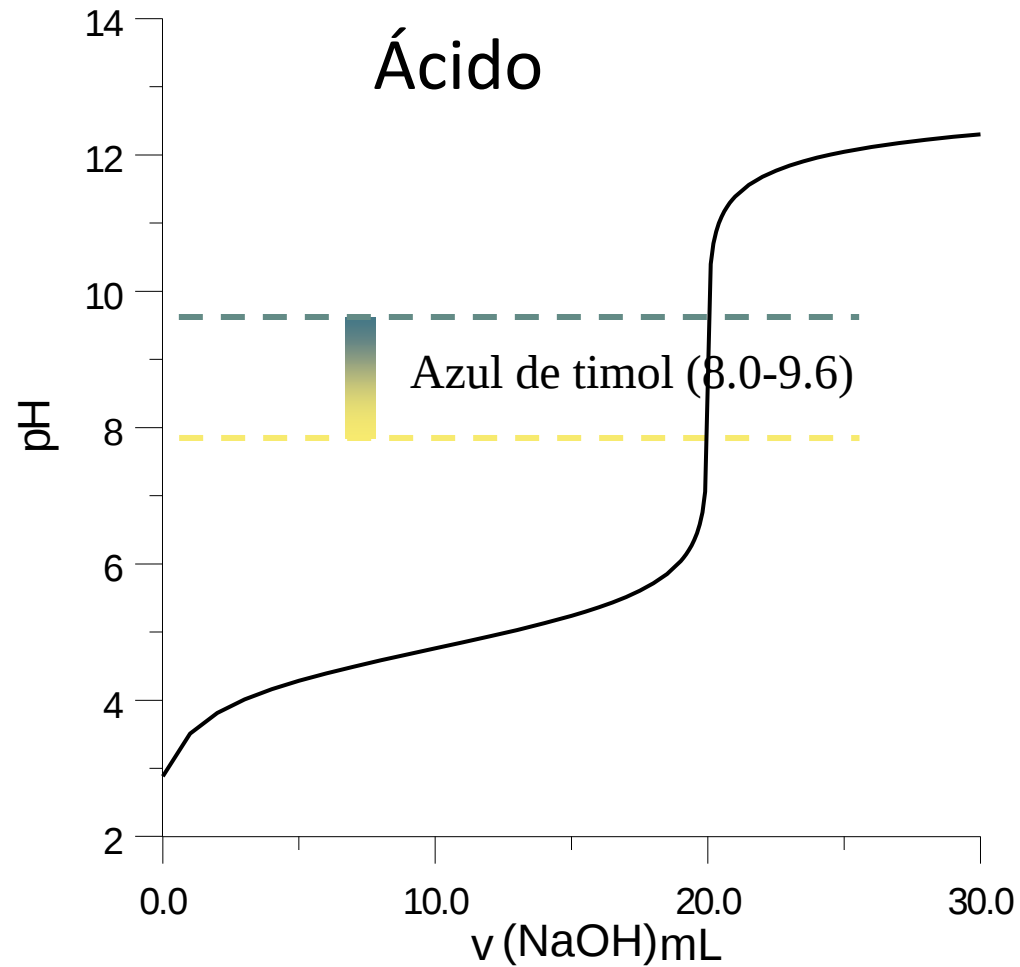
Indicadores ácido-base



Ejemplos de indicadores ácido-base

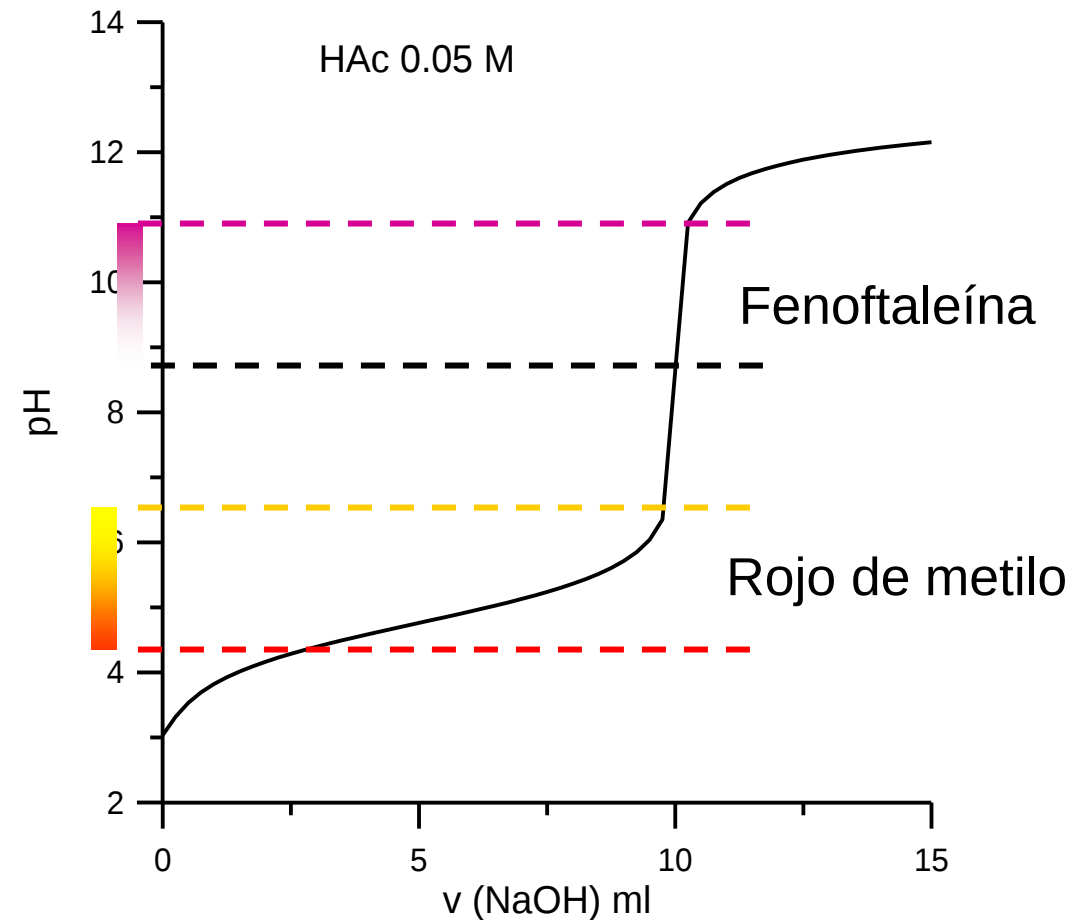


¿Qué indicador elegir?



Error en la elección del indicador

El rojo de metilo dará lugar a un error importante pues su viraje está lejos del punto de equivalencia.



El **material volumétrico** es aquel que permite la **medida de volúmenes** con una **alta exactitud** ($<0.5\%$). Es fabricado con vidrio borosilicatado (**pyrex**) y es atacado por bases en caliente y en una permanencia larga.

Se pueden diferenciar dos clases de material volumétrico:

1. Calibrado para contener volúmenes

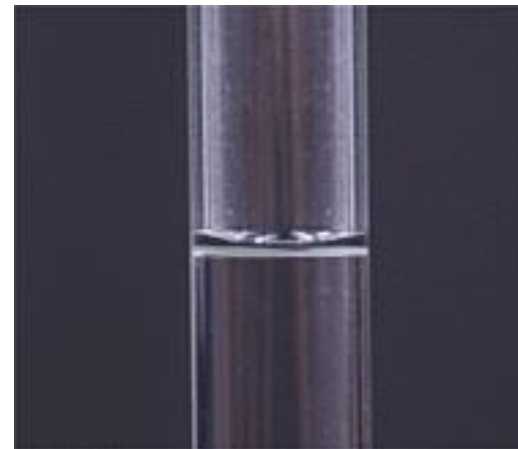
- Se debe enjuagar con el disolvente (e.g. matraces aforados)

2. Calibrado para verter volúmenes

- Se debe enjuagar con la disolución cuyo volumen se mide (e.g. buretas, pipetas, y micropipetas)

Matraz aforado

Permite medir volúmenes de líquidos con precisión en base a la capacidad del propio matraz. Tiene un cuello alto donde se encuentra la marca de enrase para aumentar la exactitud.



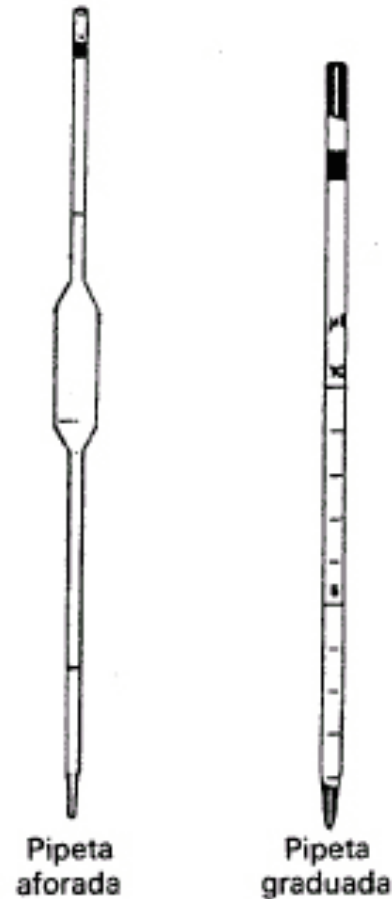
Bureta

Cilindro de vidrio con una escala graduada que indica el volumen que se vierte. Su principal utilización es la de dispensar volúmenes variables en las valoraciones. El vaciado debe ser lento para que sea reproducible.



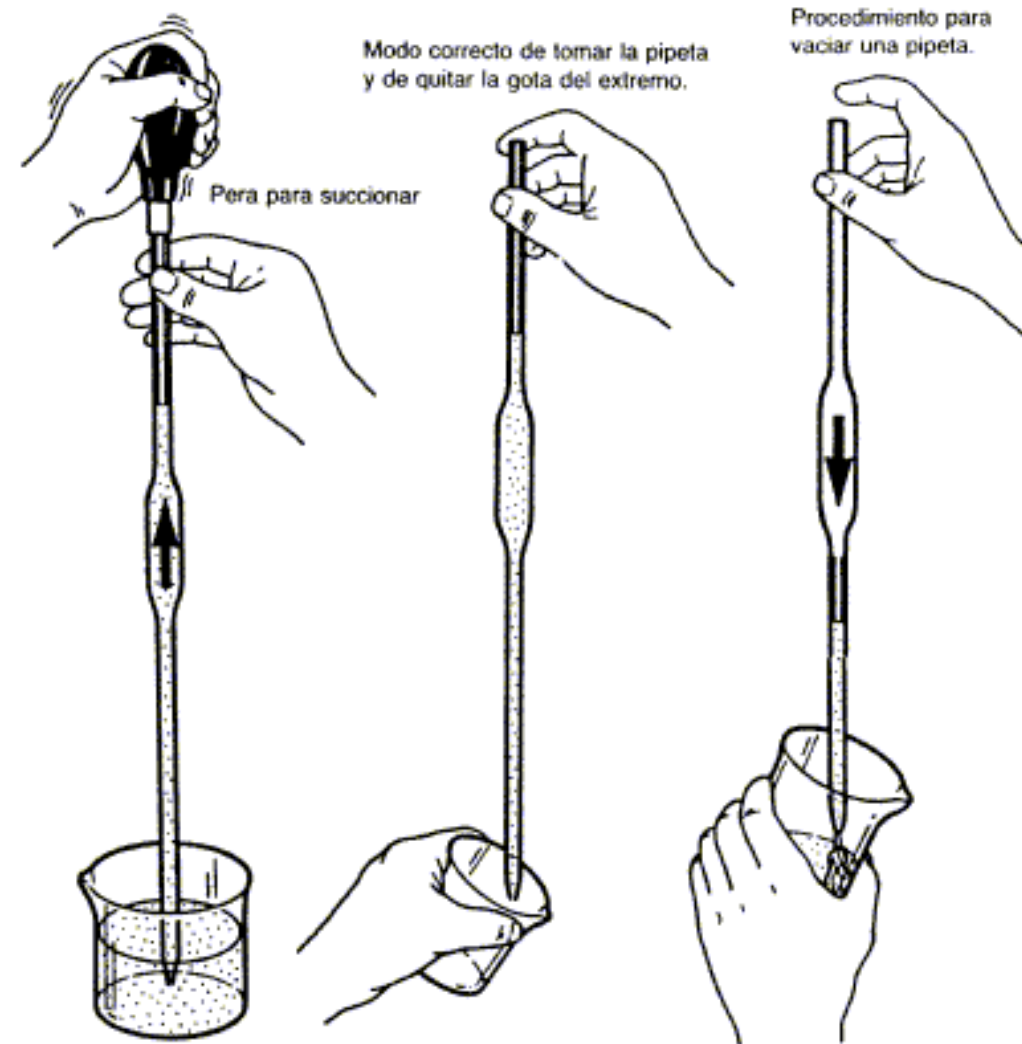
Pipetas

Tubo de vidrio abierto en sus dos extremos y con las marcas de enrase necesarias. Se utiliza para transferir volúmenes exactos de líquidos. El líquido se introduce por succión, se enrasa y se dispensa. Hay dos tipos, aforadas y graduadas.



Uso **correcto** de las pipetas

- 1) Utilizar una pera o propipeta para succionar un volumen por encima de enrase
- 2) Dispensar la disolución hasta la marca de enrase.
- 3) Dispensar el resto de la disolución hasta volumen deseado.



Micropipetas

Transfieren volúmenes variables de unos pocos mililitros o microlitros de líquido. Se desplaza un volumen conocido y ajustable de aire de la punta desechable de plástico



Material no volumétrico

Probetas

Cilindros graduados con errores en la medida de alrededor de 1%. Se utiliza para medir volúmenes cuando no se requiere elevada precisión.



Vasos de precipitados

Uso general para la preparación de disoluciones, contener líquidos, tratamiento de muestra, precipitaciones...

Matraces Erlenmeyer

Uso principalmente en valoraciones.



Según la **naturaleza** de la reacción:

- **Valoraciones ácido-base** (acidimetrías y alcalimetrías)
- **Valoraciones por formación de complejos** (e.g. complejometrías con EDTA)
- **Valoraciones por precipitación** (e.g. método de Mohr)
- **Valoraciones redox** (e.g. valoraciones con dicromato y permanganato y iodometrías)

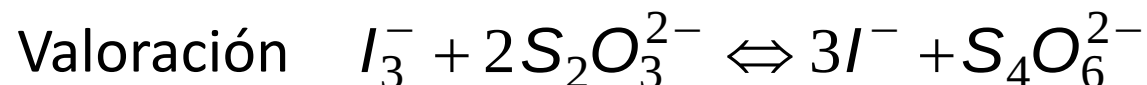
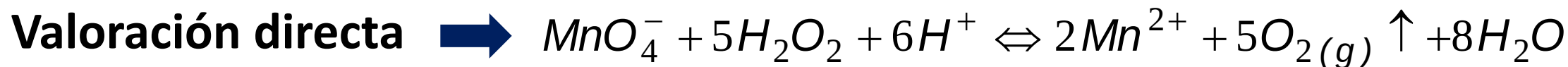
Según el **procedimiento** de valoración:

Valoraciones directas: la reacción se verifica entre el reactivo valorante y la sustancia a determinar de forma rápida y cuantitativa-

Valoraciones indirectas: se valora una sustancia producida o que ha reaccionado cuantitativamente con el analito.

Valoraciones por retroceso: se valora el exceso de una sustancia patrón que queda despues de haber reaccionado cuantitativamente con el analíto.

Ejemplos:



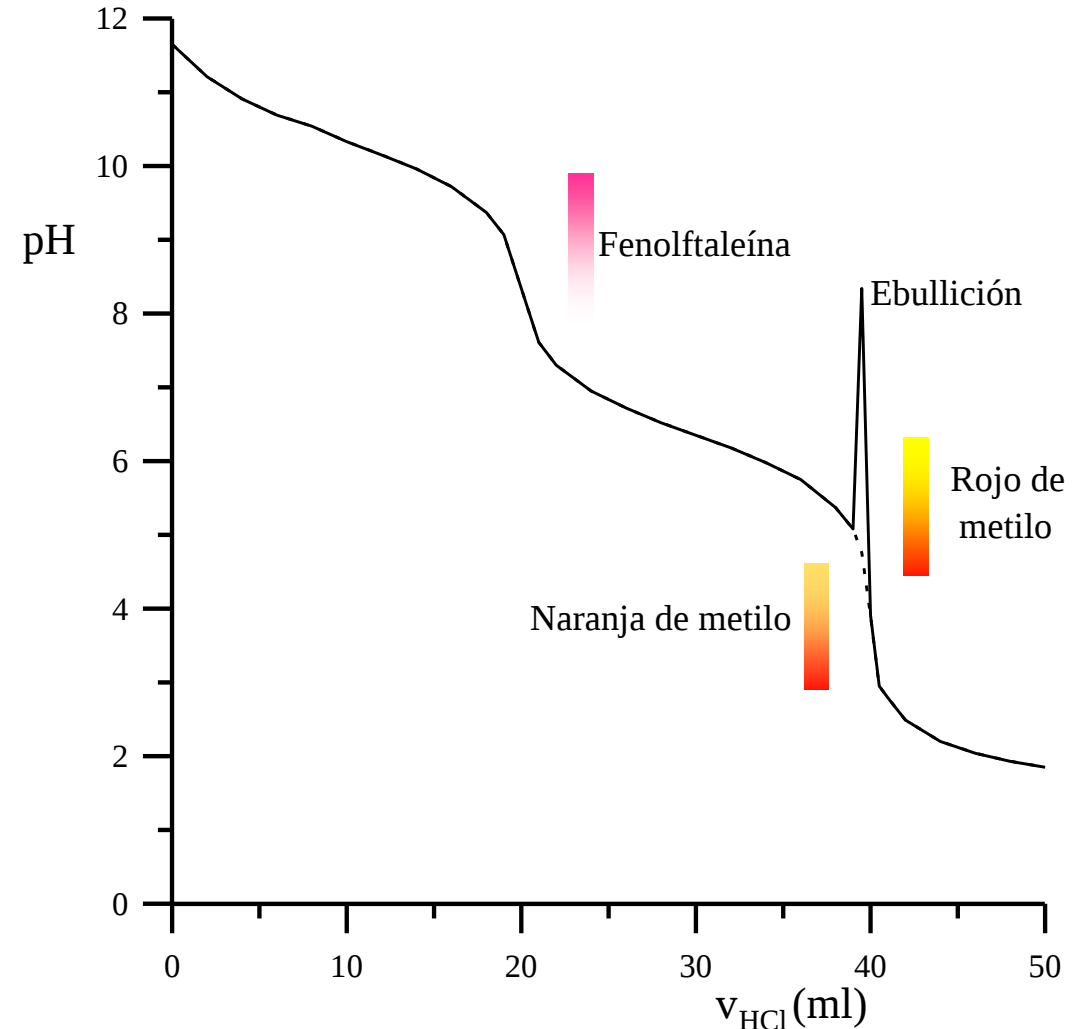
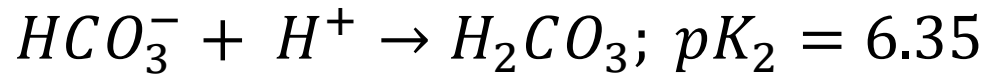
Determinación de la acidez total

Valoración de aguas ácidas con NaOH utilizando fenolftaleína como indicador.

Determinación de la alcalinidad total

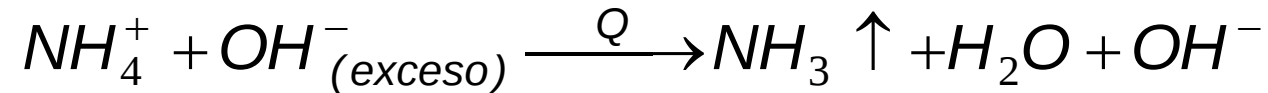
Alcalinidad total en agua debida a hidróxido/carbonato/bicarbonato. Se valora con ácido patrón hasta viraje de naranja de metilo (práctica 2, “Volumetría ácido-base: error del indicador. Alcalinidad”).

Mezclas $\text{OH}^-/\text{CO}_3^{2-}$ y $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$



Determinación de N amoniacal

Se hace reaccionar el amonio con exceso de base fuerte.



Tras esto se pueden seguir dos procedimientos:

- 1) Se valora el exceso de OH^-
- 2) Se recoge el NH_3 destilado en HCl y se valora el exceso de ácido. Otra alternativa es recogerlo en ácido bórico y valorar el borato formado, de esta forma se requiere un único patrón (el HCl).

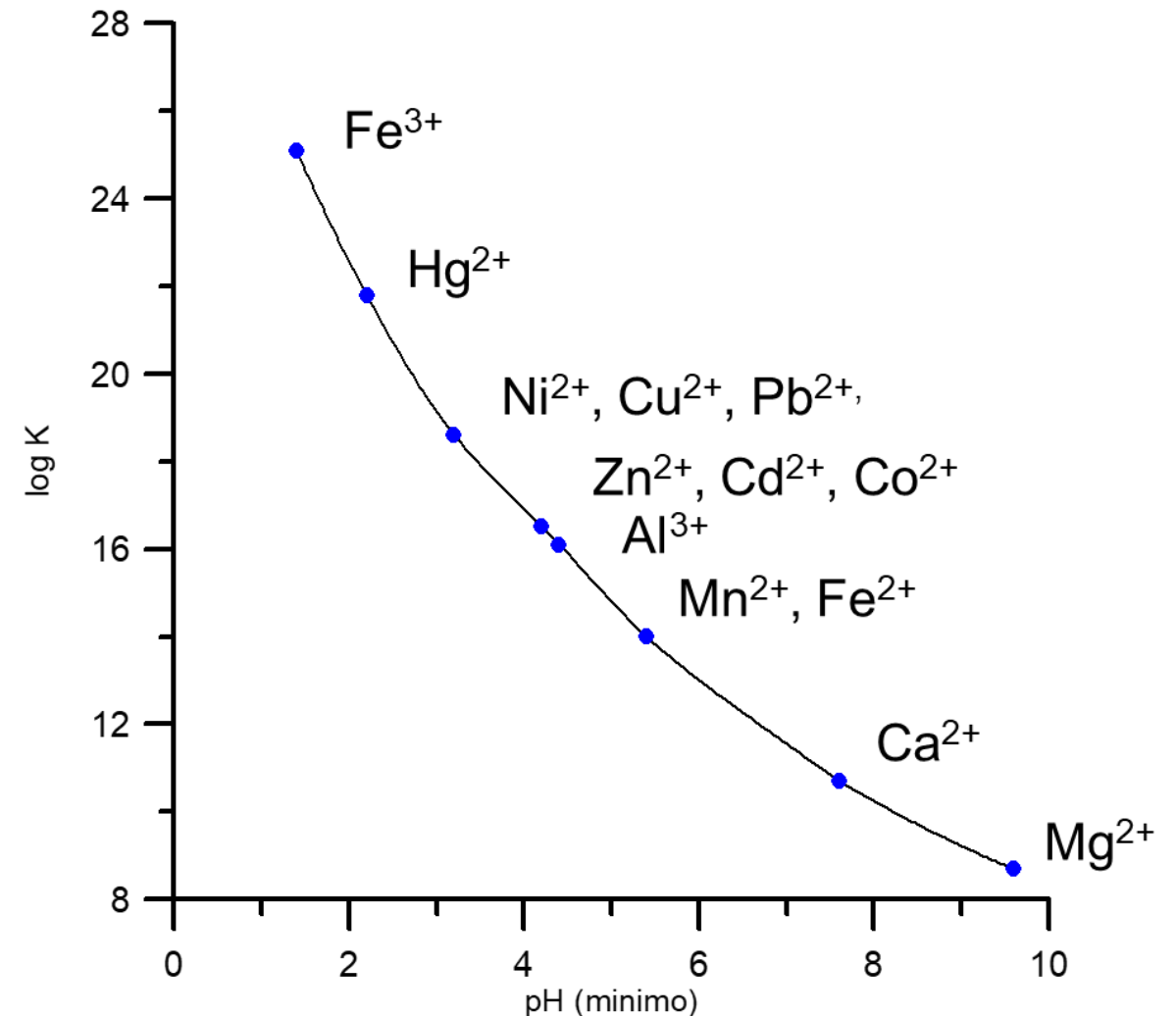
Determinación de metales con EDTA

El **EDTA forma complejos** prácticamente con todos los **cationes metálicos**, muchos suficientemente estables para ser valorados.

- 1) **$\log K > 20$** Tri- y tetravalentes: Bi^{3+} , Fe^{3+} , Th^{4+} , Hg^{2+}
- 2) **$\log K$ 20-12** Divalentes de transición: Cu^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+}
- 3) **$\log K$ 12-7.5.** Alcalinotérreos: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+}
- 4) **$\log K < 7.5$** Alcalinos, univalentes: Na^+ , ..., Ag^+ , Tl^+

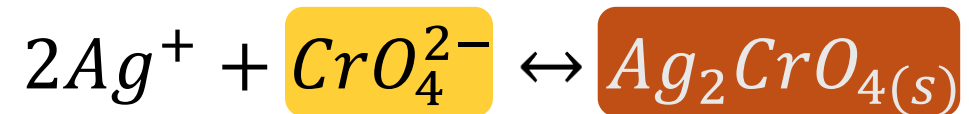
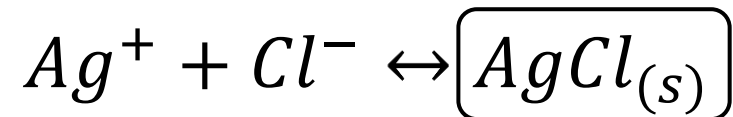
El **pH de la disolución** se debe ajustar para asegurar un valor de la **constante condicional de formación elevada** ($\log K' = 6$).

A **pH elevados** todos los metales reaccionan, sin embargo, hay que tener en cuenta la **formación de hidróxidos** (utilizaciones complejantes auxiliares)



Determinación de Cl^- y Br^- por el método de Mohr (ISO9297)

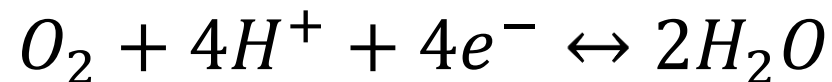
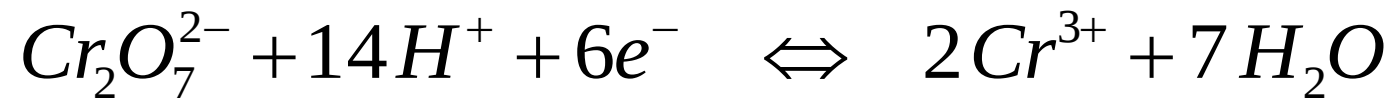
Se valora el Cl^- y Br^- con Ag^+ , añadiendo como indicador CrO_4^{2-} que forma un precipitado rojo de Ag_2CrO_4 . El pH debe estar entre 7-10 y además se debe realizar un blanco simulando el precipitado de AgCl con CaCO_3 .



Práctica 4, “Volumetría de precipitación”.

Demanda química de oxígeno (DQO)

Se define como el oxígeno requerido ($\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$) para oxidar los contaminantes (preferentemente materia orgánica) presentes en un agua residual. Se evalúa mediante la oxidación con dicromato a reflujo y la valoración del exceso de dicromato con Fe(II).



Práctica 6, “Volumetría redox: demanda de oxígeno en aguas”

Las **gravimetrías** se basan en la separación y pesada del analito.

El principal **inconveniente** es el **largo tiempo de análisis**. Sin embargo, no requieren de patrones ni de la calibración de instrumentos (salvo la balanza).

Selectividad: vinculada a la selectividad del reactivo precipitante.

Sensibilidad: aplicable a análisis de componentes mayoritarios.

Exactitud: excelente (1-2%). Los cálculos son estequiométricos.

Precisión: debida en gran parte a la reproducibilidad del proceso gravimétrico

Las **gravimetrías** se basan en la separación y pesada del analito.

El principal **inconveniente** es el **largo tiempo de análisis**. Sin embargo, no requieren de patrones ni de la calibración de instrumentos (salvo la balanza).

Selectividad: vinculada a la selectividad del reactivo precipitante.

Sensibilidad: aplicable a análisis de componentes mayoritarios.

Exactitud: excelente (1-2%). Los cálculos son estequiométricos.

Precisión: debida en gran parte a la reproducibilidad del proceso gravimétrico

Se pueden **clasificar** en:

Métodos de volatilización: el analito se separa en forma gaseosa y se mide la pérdida de peso

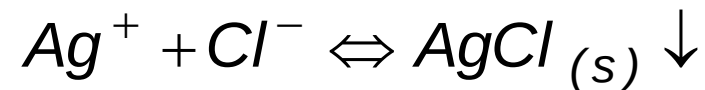
- Determinación de la humedad (práctica 7, “Determinación gravimétrica y humedad y cenizas en alimentos)

Métodos de precipitación: el analito se separa como precipitado poco soluble y se pesa.

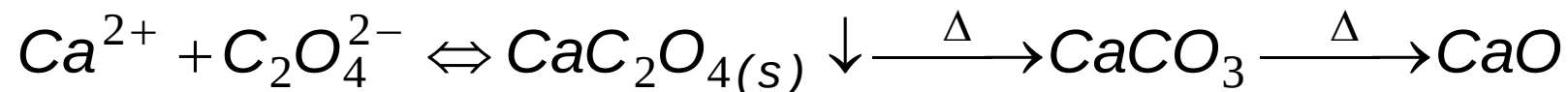
- Determinación plata
- Determinación gravimétrica de calcio en leche (práctica 8)

En análisis **gravimétrico por precipitación**, el constituyente que se va a determinar se precipita en forma poco soluble y después de un tratamiento térmico adecuado, que asegure la pureza del producto obtenido, se pesa.

Determinación de plata



Determinación de calcio



Las **etapas** del proceso gravimétrico son las siguientes:

1. **Precipitación:** debe ser cuantitativa y específica, asegurando la máxima pureza del precipitado.
2. **Digestión del precipitado:** se deja el precipitado en contacto con la disolución, aumento de tamaño y pureza del precipitado.
3. **Separación del precipitado:** filtración.
4. **Lavado del precipitado:** eliminar restos de reactivo y otras sustancias.
5. **Tratamiento térmico:** obtención del compuesto de composición química conocida, puro, y estable para pesarlo.

Las **etapas** del proceso gravimétrico son las siguientes:

6. **Pesada:** se realiza en un recipiente cuyo peso debe conocerse previamente.
7. **Cálculos:** para conocer el % de analito en la muestra...

$$\% A = \frac{p_A}{p_m} \times 100 = \frac{p}{a} \frac{M_{(A)}}{M_{(P)}} \frac{p_P}{p_m} \times 100 = F_g \frac{p_P}{p_m} \times 100$$

Donde p_a es el peso del analito, p_m el peso de la muestra, a y p son los coeficientes estequiométricos del analito y el producto que se pesa, y F_g es el factor gravimétrico (pasa de peso de producto pesado a peso de analito)

Para que un precipitado pueda ser utilizado en las gravimetrías requiere las siguientes **condiciones**:

- El precipitado debe ser **suficientemente insoluble**.
- El precipitado debe ser **puro**.
- Debe tener un **tamaño de partícula adecuado** para poder ser filtrado.
- Debe poder transformarse en una **especie de estequiometría exactamente conocida, estable, no higroscópica** y a ser posible de **peso molecular alto**.

Algunos **ejemplos** de las aplicaciones gravimétricas más importantes son:

- Determinación de **metales como óxidos**.

Precipitación del hidróxido y calcinación hasta el óxido

- Determinaciones basadas en **formación de sales insolubles**.

Plata como AgCl

Sulfato como sulfato de bario

- Determinaciones basadas en la **precipitación con reactivos orgánicos**.

Níquel con dimetilglioxima

La expresión del resultado debe proporcionar información tanto sobre su **magnitud** como de su **incertidumbre**. El resultado debe expresarse escribiendo las **cifras significativas** y despreciando las no significativas.

Cifras significativas: cifras con las que se expresa un resultado que incluyen todas las conocidas y un dígito (el último) cuya magnitud no se conoce con seguridad.

Es importante **anotar** las mediciones con **todas las cifras significativas**:

Si medimos una masa con una balanza analítica y la lectura da 0.5600 g y lo que anotamos es 0.56 g podríamos pensar que la medida se ha realizado con granatario (falta información).

El resultado de una operación matemática no puede tener más certidumbre que los datos de los que proviene:

$$5.621 + 1.33 - 1.2163 = 5.7347 = 5.73$$

$$22.901 \times 0.6332 = 14.5009132 = 14.501$$

Para evitar errores de redondeo en los cálculos se retendrá al menos una cifra significativa extra o un número mayor si se utiliza un ordenador.

Al finalizar el cálculo el resultado se **redondea según su incertidumbre** medida con la desviación estándar que **se escribe con una cifra significativa o con dos si la primera es un uno:**

$$1.97 \pm 0.14$$

$$0.0563 \pm 0.0004$$

$$(4.9 \pm 0.3) \times 10^3$$

Si el resultado es la media de varias medidas y la **incertidumbre es muy baja**, tendremos que considerar la **propagación de errores** a partir de los datos originales.

El redondeo debe seguir las siguientes **reglas**:

- La última cifra significativa se redondea al número más próximo, considerando las cifras que se rechazan.
- Cuando la cifra que se rechaza es 5 se redondea al número entero par más próximo.
- Cuando hay ausencia del punto decimal, los ceros a la derecha de dígitos diferentes de cero no son necesariamente significativos (utilizar notación científica).

Ejemplos:

$$2.4572 \pm 0.0347 \rightarrow \pm$$

$$0.2632 \pm 0.1189 \rightarrow \pm$$

$$12.4500 \pm 0.1976 \rightarrow \pm$$

$$12.5500 \pm 0.2418 \rightarrow \pm$$

$$1.4522 \pm 0.1450 \rightarrow \pm$$

$$56000 \pm 1652 \rightarrow \pm$$