

**Tema 5. Introducción al Análisis Volumétrico****Grupo D. Curso 2016/17**

*(Estos contenidos se completarán con los apuntes de clase)*

**Contenidos**

Fundamentos del Análisis Volumétrico: Conceptos y clasificación.

Curvas de valoración: Punto de equivalencia. Cálculos.

Punto final y error de valoración.

Requisitos de las reacciones empleadas en las volumetrías.

Patrones primarios y secundarios.

**1. Fundamentos del Análisis Volumétrico: Conceptos y clasificación.**

**Valoración:** Proceso de análisis en el que una sustancia se hace reaccionar con un reactivo que se añade poco a poco hasta reacción estequiométrica. Si consideramos dos sustancias que experimentan una reacción cuantitativa:



La valoración consiste en añadir a una cantidad fija de uno de los reactivos (generalmente el analito) incrementos del otro reactivo (suele ser el patrón) hasta que la reacción se complete. El final de la valoración se decide observando los cambios en alguna propiedad físico-química de la disolución valorada.

**Valorante:** Para la IUPAC es el agente activo con el que se realiza la valoración. Por ello, se considerará como valorante el reactivo que se añade paulatinamente.

**Valorado:** Es la sustancia, en cantidad fija, a la que se añade el valorante.

**Análisis Volumétrico y volumetría:** Procedimiento analítico de valoración que mide el volumen de una disolución de **valorante** que se añade de forma gradual desde una bureta sobre un volumen fijo de disolución de valorado.

**Reacción volumétrica:** Es la reacción que tiene lugar entre el valorado y el valorante y cuya estequiometría sirve de **base** para la cuantificación del analito,

**Reacción indicadora:** En los sistemas de indicación químicos es la reacción que da lugar a un cambio observable que permite decidir el final de la valoración.

Es usual clasificar las volumetrías según el **tipo de reacción volumétrica** en la que se basan:

**Valoraciones ácido-base:**

*Acidimetrías:* utilizan disoluciones patrón de ácido fuerte (como el HCl) para la determinación de bases.

*Alcalimetrías:* Se utilizan disoluciones patrón de bases fuerte (como el NaOH) para la determinación de sustancias ácidas

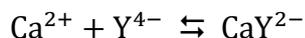
**Valoraciones de formación de complejos:** Son especialmente útiles las complexometrías que utilizan complexonas como el EDTA como reactivo valorante.

**Valoraciones de precipitación:** Son de especial interés las argentimetrías que utilizan como reactivo patrón el nitrato de plata.

**Valoraciones de oxidación-reducción:** Principalmente con reactivos oxidantes como dicromato y permanganato. En los métodos yodométricos el analito oxida el yoduro a yodo que es cuantificado mediante su valoración con tiosulfato

También pueden clasificarse según el **procedimiento de valoración:**

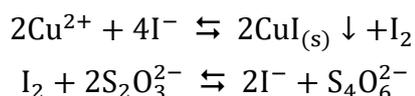
**Valoraciones directas:** la reacción se verifica entre el reactivo valorante y el valorado de forma estequiométrica, rápida, cuantitativa y existe indicador. Consta de una única etapa (dejando de lado las etapas previas de preparación de la muestra). Por ejemplo la determinación de calcio por valoración con EDTA:



Solo se requiere una disolución patrón y los moles de analito son proporcionales a los moles de reactivo gastado en el punto de equivalencia.

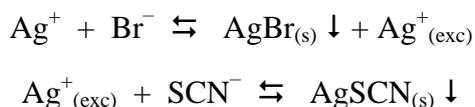
**Procedimientos indirectos:** Se aplican cuando la reacción directa no es posible por no tener una estequiometría definida, no ser suficientemente cuantitativa, ser demasiado lenta o **no disponer de un indicador adecuado**. Estas valoraciones se llevan a cabo en dos etapas, en la primera el analito reacciona con un reactivo en exceso y en la segunda se lleva a cabo la valoración del producto o del reactivo en exceso sobrante. Por ello, puede diferenciarse entre:

**Valoración indirecta del producto:** Se valora la sustancia producida mediante la reacción cuantitativa y estequiométrica del analito. En este procedimiento se requiere solo un patrón, pues se valora el producto que está relacionado estequiométricamente con el analito. Por ejemplo la determinación yodométrica de cobre:



**Valoración por retroceso:** Se valora el exceso de reactivo patrón que queda después de haber reaccionado cuantitativamente con el analito. En este procedimiento se requieren dos patrones, el primero es el que reacciona con el analito y del que deben conocerse los moles totales añadidos y el segundo es el

que se utiliza para valorar el exceso sobrante del primero. Por ejemplo en la determinación de bromuro por retroceso. Se valora el exceso de plata patrón que queda después de haber reaccionado cuantitativamente con el analito:



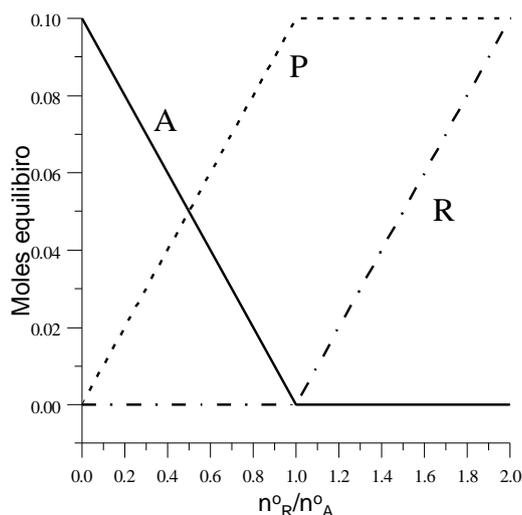
En este caso los patrones necesarios son el tiocianato y la plata.

## 2. Curvas de valoración: Punto de equivalencia. Cálculos.

La curva de valoración es una representación de cómo varía la concentración (o una variable dependiente de la concentración o concentraciones) de algún compuesto que interviene en la valoración en función del volumen de reactivo valorante añadido. Pueden ser lineales o logarítmicas. La curva lineal muestra directamente la variación de las concentraciones o una variable proporcional a ellas. Si suponemos la reacción:



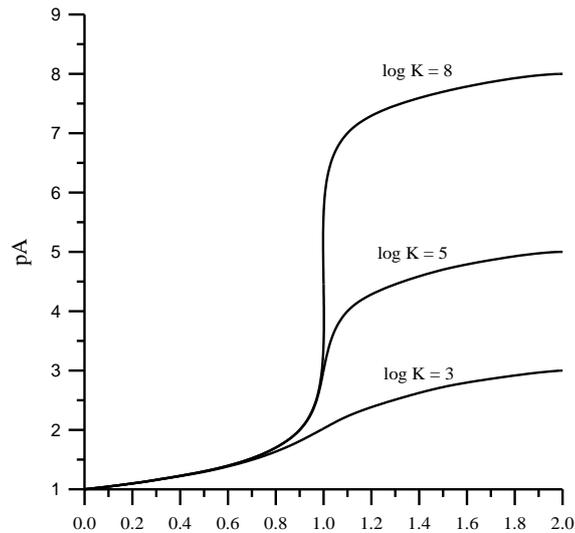
La curva lineal cuando la reacción es cuantitativa será:



Las concentraciones en el equilibrio, en cada punto, cambian al desplazarse la reacción por la adición de R.

El **punto de equivalencia** es el punto de la valoración en el que se ha añadido justo la **cantidad estequiométrica de reactivo para que todo el analito reaccione**. En el punto de equivalencia hay un cambio brusco en la curva de valoración.

También pueden trazarse curvas logarítmicas que muestran la variación del  $\text{pC}$  de alguna especie que interviene en la reacción (recuérdese que  $\text{pC} = -\log\text{C}$ ). Las curvas logarítmicas representan de forma incrementada, la situación alrededor del punto de equivalencia. Al disminuir el valor de  $\log K$ , el cambio en la  $[\text{A}]$  se hace más suave siendo más difícil identificar el punto de equivalencia:



La **utilidad analítica** de una valoración consiste en hallar lo más exactamente posible el punto de equivalencia y determinar a partir de este dato la cantidad de analito inicial en la muestra.

Consideremos la reacción general:



donde  $a$  y  $r$  son los coeficientes estequiométricos de analito y reactivo patrón en la reacción volumétrica. Como en el punto de equivalencia analito y reactivo están en **proporciones estequiométricas**, se cumple que:

$$\frac{n_A^0}{a} = \frac{n_R^0}{r}$$

Donde  $n_A^0$  y  $n_R^0$  son los moles iniciales de A y los moles totales de R que han sido añadidos hasta el punto de equivalencia. Como vemos, este valor nos indica el grado de avance máximo que puede alcanzar la reacción volumétrica.

Cuando ambos reactivos se añaden en disolución considerando la relación entre los moles y la concentración ( $n = C \times V$ ):

$$\frac{C_A^0 \times V_A}{a} = \frac{C_R^0 \times V_R}{r}$$

Despejando:

$$C_A^0 = \frac{a C_R^0 \times V_R}{r V_A}$$

También puede ocurrir que el reactivo patrón se añada sólido previamente pesando. Esto es común en la estandarización de disoluciones de valorante, en este caso:

$$\frac{C_A^0 \times V_A}{a} = \frac{g_R / M_R}{r}$$

$$C_A^0 = \frac{a}{r} \frac{g_R}{M_R \times V_A}$$

### 3. Punto final y error de valoración.

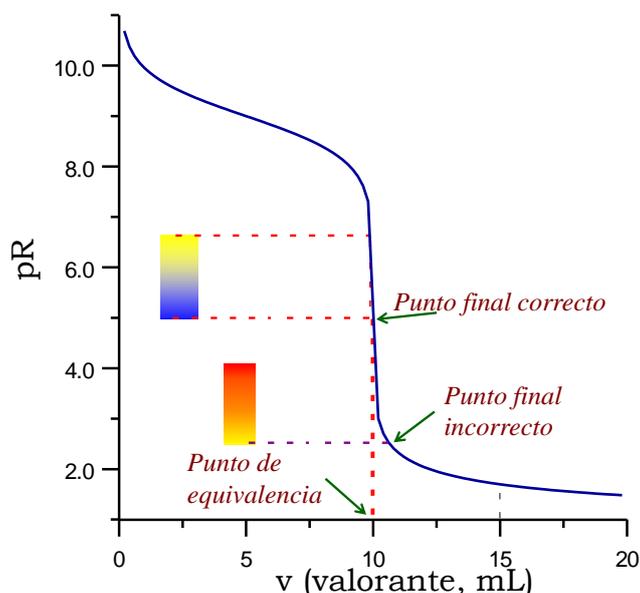
Para estimar el volumen añadido hasta el punto de equivalencia se utilizan sistemas indicadores. En la **indicación instrumental** se monitoriza la señal de la curva de valoración y se trata para obtener el punto de equivalencia. Se registran señales relacionadas con las concentraciones como pH, potencial, absorbancia, conductividad, etc...En la **indicación química** se usan sustancias (indicadores químicos) que reaccionan con el reactivo valorante o con el analito produciendo un cambio apreciable lo más cerca posible del punto de equivalencia. La estimación del punto de equivalencia con un indicador se conoce como **punto final**, puesto que es el punto en el que acaba la valoración. Un indicador químico ideal da lugar a un cambio apreciable que marca el punto final. Sin embargo, si el indicador no es el adecuado el punto final puede diferir apreciablemente del punto de equivalencia dando lugar a un **error de valoración** que se calcula como:

$$E_r(\%) = \frac{C_{pf} - C_{eq}}{C_{eq}} \times 100$$

donde  $C_{pf}$  es la concentración de analito calculada en el punto final,  $C_{eq}$  la concentración real que se habría calculado en el punto de equivalencia. Cuando el analito es el valorado, la concentración calculada es proporcional al volumen de valorante gastado, por ello podemos utilizar la ecuación:

$$E_r(\%) = \frac{V_{pf} - V_{eq}}{V_{eq}} \times 100$$

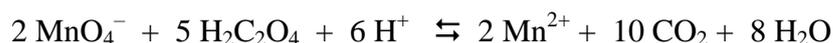
donde  $V_{pf}$  es el volumen de valorante patrón añadido hasta el punto final y  $V_{eq}$  el que se debería haber añadido hasta el punto de equivalencia.



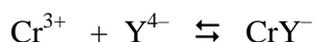
#### 4. Requisitos de las reacciones empleadas en las volumetrías.

Para que una reacción sea útil como reacción volumétrica debe cumplir una serie de requisitos como ser rápida, cuantitativa, selectiva, estequiométrica, contar con un patrón y debe poder aplicarse un sistema indicador adecuado. Veamos estos requisitos con más detalle.

- **La reacción debe ser rápida:** La valoración consiste en la adición sucesiva de pequeños volúmenes de valorante y la observación de una propiedad, por ello, el equilibrio debe alcanzarse de forma inmediata. De lo contrario el procedimiento se alargará demasiado o incluso se puede producir un exceso puntual de reactivo que dé lugar a un falso punto final. En ocasiones reacciones lentas útiles pueden aplicarse si se adiciona un catalizador o se aumenta la temperatura para asegurar una velocidad adecuada. Este es el caso de la valoración de  $\text{MnO}_4^-$  con  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  que se realiza a temperatura elevada y además es autocatalizada por el  $\text{Mn}^{2+}$ , que se produce en la misma reacción:



También puede ser útil llevar a cabo una valoración por retroceso añadiendo un volumen conocido y en exceso de reactivo, esperar a que se complete la reacción, en general a temperatura elevada, y determinar el exceso por retroceso, utilizando una reacción volumétrica que no presente problemas cinéticos. Las valoraciones por retroceso son frecuentes en volumetrías de formación de complejos y redox. Por ejemplo en la determinación complexométrica de Cr(III) con EDTA ( $\text{H}_4\text{Y}$ ):



Se añade un exceso conocido de disolución de EDTA a la muestra de Cr(III) a un pH suficientemente ácido para que no precipite el hidróxido de cromo, se calienta a ebullición sobre 10 minutos y una vez enfriada se valora con una disolución patrón de cobre o manganeso por retroceso.

- **La reacción debe ser cuantitativa:** De forma que esté suficientemente desplazada hacia los productos y en el punto de equivalencia queden cantidades muy pequeñas de las especies reaccionantes. De esta forma se produce una variación considerable de la propiedad medida en los alrededores del punto de equivalencia y lo que facilita obtener un punto final satisfactorio. La cuantitatividad aumenta la aumentar la constante de equilibrio. En general un  $\log K > 7$  describe reacciones suficientemente cuantitativas aunque también depende de la estequiometría de la reacción y de las concentraciones iniciales. Además, debe evitarse cualquier reacción lateral que disminuya el desplazamiento de la reacción volumétrica.

- **La reacción debe ser selectiva:** El valorante debe reaccionar exclusivamente con el analito para que no se produzca un error sistemático por exceso.
- **La estequiometría de la reacción debe ser definida:** Para realizar el cálculo de la concentración de analito, es imprescindible conocer la estequiometría de la reacción volumétrica.
- **Debe contarse con disoluciones patrón de reactivo** de forma que pueda prepararse directa o indirectamente una disolución de concentración conocida del reactivo.
- **Debe contarse con un sistema de indicación satisfactorio** que permita conocer cuándo se ha alcanzado el punto de equivalencia con el menor error posible. Esto quiere decir que el punto final debe estar lo más cercano posible al punto de equivalencia para que el volumen final prácticamente igual al de equivalencia evitando errores de valoración significativos. Además la variación de la propiedad medida debe ser acusada en los alrededores del punto de equivalencia de forma que el viraje sea nítido e instantáneo.

Por otro lado, el valorado y el valorante deben ser solubles y estables en el disolvente utilizado en la valoración. Un método volumétrico ideal debe cumplir todos los requisitos apuntados, satisfactoriamente. Sin embargo, muchos procedimientos utilizados en análisis de rutina no los cumplen perfectamente, aunque se aproximan al comportamiento ideal.

## 5.- Patrones primarios y secundarios

Para determinar la concentración del analito es necesario conocer exactamente la concentración del reactivo. Una disolución de un reactivo de concentración exactamente conocida se llama **disolución patrón**. Una **sustancia patrón tipo primario** (sptp) tiene la pureza suficiente para asegurar un número de moles exacto mediante pesada y permite preparar disoluciones patrón directamente. Un **patrón secundario** no cumple los requisitos de pureza, pero puede **estandarizarse** frente a un estándar primario. Este es el caso de muchos reactivos que dan lugar a reacciones muy útiles, como el  $\text{KMnO}_4$  o el  $\text{NaOH}$ , pero que no son sptp y sus disoluciones deben estandarizarse frente a sustancias patrón tipo primario (como el oxalato sódico para estandarizar disoluciones de permanganato de potasio).

### Requisitos de una sustancia patrón tipo primario

Para que un compuesto químico pueda utilizarse como sustancia patrón tipo primario (patrón primario), debe cumplir una serie de requisitos:

- **La composición del reactivo debe ser conocida:** La estequiometría del sólido debe ser conocida, lo que es imprescindible para conocer su masa molar y realizar el cálculo de las concentraciones de valorante y analito en la muestra, a partir del volumen gastado en el punto de equivalencia (ejemplo,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).
- **Su pureza debe ser elevada:** Para poder conocer de forma exacta ( $>0.1\%$ ) los moles de reactivo mediante pesada. En general la pureza debe ser superior al 99.98 %
- **Debe ser estable:** Un patrón primario debe mantenerse estable durante largos periodos de tiempo. El reactivo no debe descomponerse, ni variar su composición al ponerse en contacto con la atmósfera: no debe ser oxidado por el  $\text{O}_2$ , ni ser neutralizado por el  $\text{CO}_2$ , ni ser higroscópico (ganar agua).
- **Debe ser estable a los tratamientos térmicos:** Cualquier sólido, en un ambiente húmedo, retiene agua en su superficie por adsorción, por lo que debe secarse antes de ser utilizado y no debe descomponerse a las temperaturas necesarias para realizar el secado. Un ejemplo de interés es el carbonato sódico que tiende a impurificarse al absorber agua y dióxido de carbono de la atmósfera dando lugar a  $\text{NaHCO}_3$ . Este inconveniente se soluciona mediante tratamiento térmico entre 270 y 300 °C hasta peso constante.

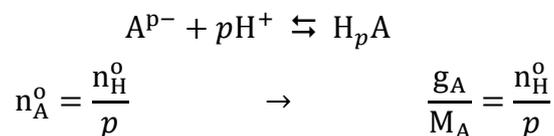
Los compuestos que forman hidratos son especialmente problemáticos como patrones primarios pues en el proceso de secado pierden parcialmente las moléculas de hidratación. De ahí que un hidrato no pueda considerarse como patrón primario, puesto que es difícil eliminar la humedad adsorbida sin que tenga lugar la eliminación parcial de las moléculas de agua de hidratación. Sin embargo, algunos hidratos son utilizados como tipos primarios, sin ser ideales, debido a que no hay otra alternativa, o su precio es inferior. Entre ellos se encuentran la sal de Mohr,  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , y el ácido oxálico:  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Estos compuestos no pueden secarse, ni introducirse en un desecador.

- **Debe ser soluble en el medio de reacción:** Las reacciones volumétricas tienen lugar en disolución, de ahí que los patrones primarios deban ser fácilmente solubles. Debe comprobarse que se hallan totalmente disueltos antes de iniciar la valoración.
- **Es conveniente que su masa equivalente (ME) sea elevada:** Con ello se reduce el error debido a la operación de pesada. Es conveniente que la cantidad pesada con una balanza analítica con cuatro cifras decimales (incertidumbre de 0.0001 g) sea  $> 0.1$  g, para que el error relativo de pesada sea inferior a 0.1 %:

$$E_r(\%) = \frac{0.0001}{0.1} \times 100 = 0.1\%$$

**Problema 1:** Compara los patrones  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $M = 106.0$ ) y Tris(hidroximetil)aminometano (THAM) ( $M = 121.1$ ) en relación a su masa equivalente.

En reacciones ácido-base, la masa equivalente es la masa de sustancia que intercambia un mol de iones hidrógeno. Suponiendo que se valora una base A con un ácido fuerte:



Si el número de moles de protones es igual a uno, los gramos de A igualan su masa equivalente:

$$g_A = n_H^0 \times \frac{M_A}{p} \quad \xrightarrow{n_H^0=1} \quad ME_A = \frac{M_A}{p}$$

Si la masa equivalente es elevada, el error en la pesada es menor, puesto que se necesitará pesar más cantidad de base para los mismos moles de ácido:

$$g_A = n_H^0 \times \frac{M_A}{p} = n_H^0 \times ME_A$$

Como el THAM intercambia un protón, mientras que el carbonato dos protones, sus masas equivalentes serán:

$$ME_{\text{THAM}} = \frac{121.1}{1} = 121.1 \quad ME_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{106.0}{2} = 53.0$$

En el presente ejemplo si queremos utilizar 20 mL de ácido clorhídrico sobre 0.05 M ( $n_H^0 = C \times V = 0.05 \times 20 \times 10^{-3}$ ), necesitaríamos pesar:

$$g_{\text{THAM}} = 0.05 \times 20 \times 10^{-3} \times 121.1 = 0.1211 \text{ g} \quad \rightarrow \quad E_r\% = \frac{0.0001}{0.1211} 100 = 0.08\%$$

$$g_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0.05 \times 20 \times 10^{-3} \times 53 = 0.053 \text{ g} \quad \rightarrow \quad E_r\% = \frac{0.0001}{0.053} 100 = 0.19\%$$

El error de pesada es mayor con el carbonato sódico.

**Ejercicio 1:** Explica brevemente los siguientes conceptos: valoración directa, valoración indirecta, valoración por retroceso, punto de equivalencia, punto final, patrón primario, patrón secundario, estandarización.

**Ejercicio 2:** Describe brevemente los requisitos de las reacciones empleadas en volumetrías.

**Ejercicio 3:** Describe brevemente los requisitos que debe cumplir una sustancia patrón tipo primario.

**Ejercicio 4.** Relaciona los moles de valorado y valorante en el punto de equivalencia de las reacciones directa, indirecta y por retroceso mostradas como ejemplo en las páginas 2 y 3.

**Ejercicio 5.** Obtén las expresiones para calcular la concentración de una disolución de permanganato que se estandariza con oxalato sódico como sptp, si:

- a) Se valoran  $V_0$  mL de una disolución de concentración conocida de oxalato.
- b) Si se valora un peso exactamente conocido de oxalato sódico.
- c) Obtén el error en la concentración de permanganato que se cometería si se obtiene un volumen en el punto final de 22.3 mL cuando el volumen de equivalencia debería haber sido 22.1 mL

## Soluciones a los ejercicios adicionales:

**Ejercicio 1.-** Valoración directa, indirecta y por retroceso: página 2 y 3

Punto de equivalencia y punto final: páginas 3 y 5.

Patrón primario y secundario: página 7.

**Estandarización:** También se conoce como normalización y consiste en la determinación exacta de la concentración de una disolución de patrón secundario. Generalmente se realiza mediante valoración de una cantidad conocida de sustancia patrón primario. Por ejemplo, una disolución de permanganato potásico puede estandarizarse valorando la cantidad adecuada, exactamente pesada, del patrón primario oxalato sódico.

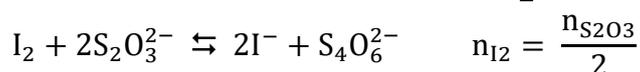
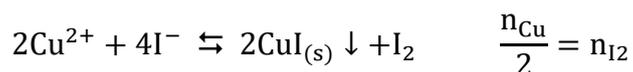
**Ejercicio 2.** Páginas 6-7

**Ejercicio 3.** Páginas 7-9

**Ejercicio 4.** Como no hay posible confusión entre los moles totales y los moles en el equilibrio, no utilizaremos el superíndice "o".

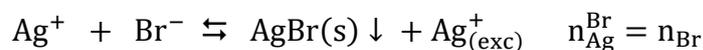
Valoración directa:  $\text{Ca}^{2+} + \text{Y}^{4-} \rightleftharpoons \text{CaY}^{2-}$   $n_{\text{Ca}} = n_{\text{Y}}$

Valoración indirecta:



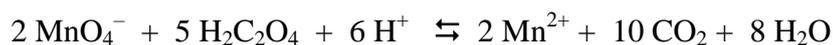
luego:  $n_{\text{Cu}} = n_{\text{S}_2\text{O}_3}$

Valoración por retroceso:



En este caso hay que diferenciar los moles de reactivo patrón en exceso que reaccionan con el analito (bromuro) y con el segundo patrón (tiocianato). Finalmente, los moles totales de plata añadidos serán:

$$n_{\text{Ag}} = n_{\text{Ag}}^{\text{Br}} + n_{\text{Ag}}^{\text{SCN}} = n_{\text{Br}} + n_{\text{SCN}}$$

**Ejercicio 5.**

$$\frac{n_{\text{MnO}_4}}{2} = \frac{n_{\text{C}_2\text{O}_4}}{5}$$

a) Se valoran  $V_o$  mL de una disolución patrón de oxalato:

$$\frac{C_{\text{MnO}_4} \times v_{\text{MnO}_4}}{2} = \frac{C_{\text{C}_2\text{O}_4} \times V_o}{5}$$

$$C_{\text{MnO}_4} = \frac{2}{5} \frac{C_{\text{C}_2\text{O}_4} \times V_o}{v_{\text{MnO}_4}}$$

b) Como  $n_{\text{C}_2\text{O}_4} = n_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$

$$\frac{C_{\text{MnO}_4} \times v_{\text{MnO}_4}(\text{L})}{2} = \frac{g_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} / M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{5}$$

$$C_{\text{MnO}_4} = \frac{2}{5} \frac{g_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} / M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{v_{\text{MnO}_4}(\text{L})}$$

b) En este caso, como el analito es el valorante, la concentración es inversamente proporcional al volumen de valorante gastado, por ello, la ecuación del error será:

$$E_r(\%) = \frac{C_{\text{pf}} - C_{\text{eq}}}{C_{\text{eq}}} \times 100 = \frac{1/V_{\text{pf}} - 1/V_{\text{eq}}}{1/V_{\text{eq}}} \times 100$$

Operando:

$$E_r(\%) = \frac{V_{\text{eq}} - V_{\text{pf}}}{V_{\text{pf}}} \times 100 = \frac{22.1 - 22.3}{22.3} \times 100 = -0.90 \%$$

Se produciría un error por defecto pues al gastar más valorante del necesario su concentración calculada será menor a la real.