

Tema 5. Introducción al Análisis Volumétrico**Grupo B. Curso 2024/25****Contenidos**

Fundamentos del Análisis Volumétrico.

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.

Tipos de volumetrías: directas, indirectas y por retroceso

1. Fundamentos del Análisis Volumétrico.

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,

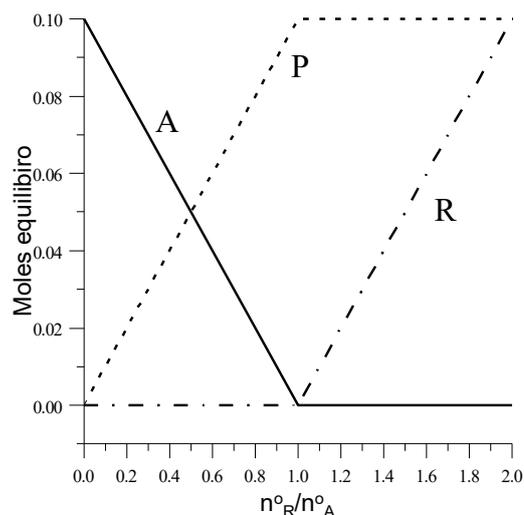
Reacción indicadora: En los sistemas de indicación químicos es la reacción que da lugar a un cambio observable que permite decidir el final de la valoración.

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:



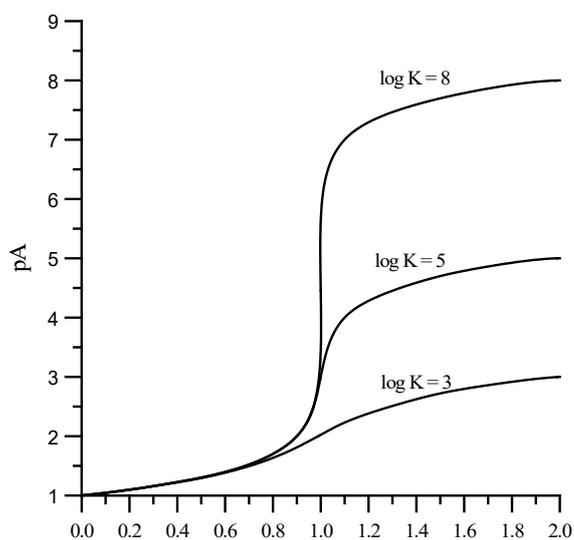
La curva lineal cuando la reacción es cuantitativa será:



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 pC de alguna especie que interviene en la reacción (recuérdese que $pC = -\log C$). 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 [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 **proporción estequiométrica**, se cumple que:

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

Donde n_A y n_R son los moles totales añadidos de A y de R hasta el punto de equivalencia. El cociente anterior indica el grado de avance máximo que puede alcanzar la reacción volumétrica. Cuando ambos reactivos se añaden en disolución y suponemos que un volumen V_o de disolución de A, de concentración C_A^o , es valorado con una disolución de R, de concentración C_R^o , tendremos:

$$\frac{C_A^o \times V_o}{a} = \frac{C_R^o \times v_{eq}}{r}$$

Donde v_{eq} el volumen total de reactivo añadido hasta el punto de equivalencia. Para determinar el volumen de equivalencia esperado, conociendo las concentraciones de las disoluciones:

$$v_{eq} = \frac{r C_A^o \times V_o}{a C_R^o}$$

En el caso de que se quiera determinar la concentración de A:

$$C_A^o = \frac{a C_R^o \times v_{eq}}{r V_o}$$

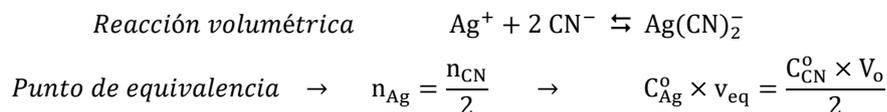
También puede ocurrir que se valore una cantidad de reactivo patrón primario sólido, previamente pesando, con la disolución de A. Esto es común en la estandarización de una disolución de patrón secundario:

$$\frac{C_A^o \times v_{eq}}{a} = \frac{g_R / M_R}{r}$$

$$C_A^o = \frac{a}{r} \frac{g_R}{M_R \times v_{eq}}$$

Posteriormente, esta disolución se podrá utilizar como reactivo patrón secundario en otras valoraciones.

Problema 1: Se valoran 25 mL de una disolución de CN^- con otra de Ag^+ 0.02 M, si en el punto de equivalencia se gastaron 19.8 mL de la disolución valorante, calcular la concentración de cianuro en la disolución valorada.



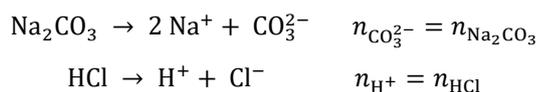
Por lo tanto:

$$C_{CN}^o = 2 \frac{C_{Ag}^o \times v_{eq}}{V_o} = 2 \frac{0.02 \times 19.8}{25} = 0.0317 \text{ M}$$

Problema 2: Un analista desea conocer la concentración de una disolución de HCl por lo que pesa 0.1269 g de Na_2CO_3 , y los valora con la disolución de HCl gastando 22.6 mL hasta el segundo punto de equivalencia. Calcula la concentración de la disolución de HCl.



Y la relación con las sales:



Por lo tanto, en el punto de equivalencia:

$$\begin{aligned} \text{Punto de equivalencia} &\rightarrow \frac{n_{\text{HCl}}}{2} = n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \rightarrow \frac{C_{\text{HCl}}^0 \times v_{\text{eq}}}{2} = \frac{g_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3}} \\ C_{\text{HCl}}^0 &= 2 \frac{g_{\text{Na}_2\text{CO}_3}}{M_{\text{Na}_2\text{CO}_3} \times v_{\text{eq}}} = 2 \frac{0.1269}{105.99 \times 22.6 \times 10^{-3}} = 0.1060 \text{ M} \end{aligned}$$

Trazado de la curva de valoración

Trazar la curva de valoración tiene interés para obtener información sobre las características del método volumétrico. Para **construir la curva de valoración gráficamente** tomaremos como referencia el punto de equivalencia. Por ello, en primer lugar debe calcularse el volumen de equivalencia. Luego se realizará el cálculo de las concentraciones en los siguientes puntos singulares:

- 1) Punto inicial ($v = 0$)
- 2) Punto de semiequivalencia ($v = v_{\text{eq}}/2$)
- 3) Punto de equivalencia (v_{eq})
- 4) Punto de exceso de valorante (por ejemplo $v = 1.5v_{\text{eq}}$)

El trazado de la curva logarítmica se realiza teniendo en cuenta que la máxima pendiente se produce en el punto de equivalencia y la mínima en los puntos de semiequivalencia y de exceso. En sistemas múltiples en los que hay varios puntos de equivalencia se evaluarán todos los volúmenes de equivalencia y las concentraciones tanto en los puntos de equivalencia como en los de semiequivalencia. Aunque la resolución exacta debe realizarse resolviendo los balances, dado que las reacciones volumétricas son cuantitativas la aplicación del **reactivo limitante** simplifica bastante el proceso. Una vez aplicado el reactivo limitante, si fuese necesario se volverá a resolver el equilibrio partiendo del resultado obtenido en el RL como veremos en el siguiente ejemplo.

Problema 3: Se valoran 25 mL de una disolución de Ca^{2+} 0.02 M con EDTA 0.05 M a $\text{pH}=12$, dibuja la curva de la valoración en unidades pCa frente al volumen de valorante añadido. (**Datos:** $\log K (\text{Ca}^{2+}/\text{Y}^{4-}) = 10.7$).



$$\text{Volumen de equivalencia} \rightarrow n_{\text{Ca}} = n_{\text{Y}} \rightarrow C_{\text{Ca}}^0 \times V_0 = C_{\text{Y}}^0 \times v_{\text{eq}}$$

Por lo tanto:

$$v_{\text{eq}} = \frac{C_{\text{Ca}}^0 \times V_0}{C_{\text{Y}}^0} = \frac{0.02 \times 25}{0.05} = 10 \text{ mL}$$

punto inicial: $v = 0 \text{ mL}$; $[\text{Ca}^{2+}] = 0.02 \text{ M}$ $\text{pCa} = -\log([\text{Ca}^{2+}]) = 1.70$

punto semiequivalencia: $v = 5 \text{ mL}$.

$$\text{Dilución} \quad C_{\text{Ca}} = \frac{0.02 \times 25}{25 + 5} = 0.01666 \text{ M} \quad C_{\text{Y}} = \frac{0.05 \times 5}{25 + 5} = 0.008333 \text{ M}$$

Los cálculos se basan en los balances de la reacción volumétrica y en el reactivo limitante:

$$[\text{Ca}^{2+}] = C_{\text{Ca}} - x$$

$$[\text{Y}^{4-}] = C_{\text{Y}} - x$$

$$[\text{CaY}^{2-}] = x$$

En todas las valoraciones, antes del punto de equivalencia el reactivo limitante es el valorante, después del punto de equivalencia el valorado y en el punto de equivalencia ambos están en proporciones estequiométricas. Por lo tanto:

$$x = C_Y \quad [Ca^{2+}] = C_{Ca} - C_Y = 0.01666 - 0.00833 = 0.00833 \text{ M} \quad pCa = 2.08$$

$$[CaY^{2-}] = x = 0.00833 \text{ M}$$

Como era de esperar, en el punto de semiequivalencia se ha valorado la mitad del calcio inicial. Si fuese necesario obtener la concentración de EDTA libre, resolveremos el equilibrio partiendo de las concentraciones obtenidas con el RL:

$$[Ca^{2+}] = 0.00833 + x \cong 0.00833 \text{ M}$$

$$[Y^{4-}] = x$$

$$[CaY^{2-}] = 0.00833 - x \cong 0.00833 \text{ M}$$

Ahora, el grado de avance x es negativo pues la reacción debe ir hacia la izquierda para generar Y^{4-} y llegar al equilibrio. Además será muy pequeño puesto que la reacción es cuantitativa, por eso solo tenemos que sustituir las concentraciones en la constante y despejar el RL:

$$[Y^{4-}] = \frac{[CaY^{2-}]}{K[Ca^{2+}]} = \frac{0.00833}{K \cdot 0.00833} \quad pY = \log K = 10.7$$

punto equivalencia: $v = 10 \text{ mL}$.

$$C_{Ca} = \frac{0.02 \times 25}{25 + 10} = 0.01429 \text{ M} \quad C_Y = \frac{0.05 \times 10}{25 + 10} = 0.01429 \text{ M}$$

Están en proporción estequiométrica $x=C_{Ca}=C_Y$. Ambos se consumen completamente y el complejo:

$$[CaY^{2-}] = x = C_{Ca} = 0.01429 \text{ M}$$

Si volvemos a resolver el equilibrio, que ahora se desplaza hacia los reactivos:

$$[Ca^{2+}] = x$$

$$[Y^{4-}] = x$$

$$[CaY^{2-}] = 0.01429 - x \cong 0.01429 \text{ M}$$

Vemos que en el equilibrio al estar en proporciones estequiométricas $[Ca^{2+}] = [Y^{4-}]$ y de la constante:

$$K = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}][Y^{4-}]} = \frac{C_{Ca}}{[Ca^{2+}]^2} \rightarrow [Ca^{2+}] = [Y^{4-}] = \sqrt{\frac{C_{Ca}}{K}} \rightarrow pCa = \frac{\log K - \log C_{Ca}}{2}$$

$$pCa = pY = \frac{10.7 - \log(0.01429)}{2} = 6.27$$

punto exceso: $v=15 \text{ mL}$;

$$C_{Ca} = \frac{0.02 \times 25}{25 + 15} = 0.01250 \text{ M} \quad C_Y = \frac{0.05 \times 15}{25 + 15} = 0.01875 \text{ M}$$

El reactivo limitante es el valorado y hay 5 mL de exceso de EDTA:

$$x = C_{Ca} \quad [CaY^{2-}] = x = C_{Ca} = 0.01250 \text{ M}$$

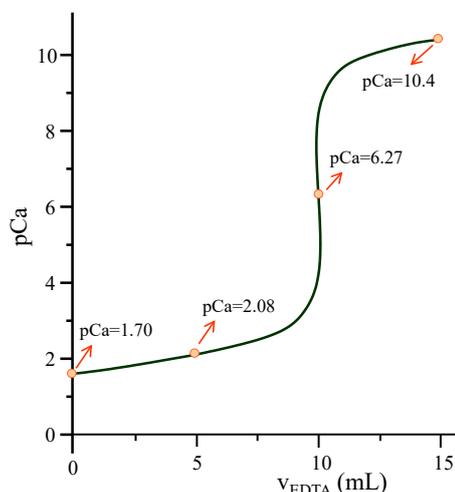
$$[Y^{4-}] = C_Y - C_{Ca} = 0.01875 - 0.01250 = 0.00625 \text{ M}$$

$$pY = 2.20$$

De la constante obtenemos $[Ca^{2+}]$:

$$[Ca^{2+}] = \frac{[CaY^{2-}]}{K[Y^{4-}]} = \frac{0.01250}{10^{10.7} \times 0.00625} = 3.99 \times 10^{-11} \text{ M}$$

$$pCa = -\log [Ca^{2+}] = 10.40$$



3. Punto final y error de valoración.

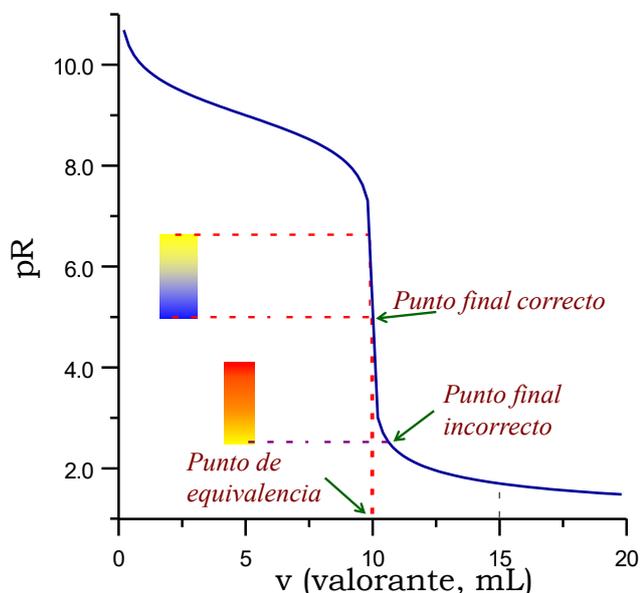
Para estimar el volumen añadido hasta el punto de equivalencia se utilizan sistemas indicadores. En la **indicación instrumental** se monitoriza la señal de la curva de valoración y se trata para obtener el punto de equivalencia. Se registran señales relacionadas con las concentraciones como pH, potencial, 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. Algunos indicadores son:

- *Volumetrías ácido-base*: fenolftaleína, azul de bromotimol, naranja de metilo
- *Volumetrías de formación de complejos*: NET, murexida, anaranjado de xileno
- *Volumetrías de precipitación*: K_2CrO_4 , fluoresceína, eosina
- *Volumetrías redox*: azul de metileno, difenilamina,

La variación de concentraciones de valorante y valorado durante la valoración afecta al indicador que idealmente producirá un cambio apreciable marcando el punto final en el punto de equivalencia. 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.



Como se ha estudiado cuando el analito es el valorado, la concentración calculada es proporcional al volumen de valorante gastado, por ello podemos utilizar la ecuación:

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

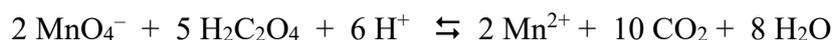
donde v_{pf} es el volumen de valorante patrón añadido hasta el punto final y v_{eq} el que se debería haber añadido hasta el punto de equivalencia. Sin embargo, cuando el analito valora a un patrón, la concentración es inversamente proporcional al volumen de equivalencia por lo que:

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

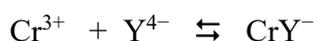
4. Requisitos de las reacciones empleadas en las volumetrías.

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 MnO_4^- con $C_2O_4^{2-}$ que se realiza a temperatura elevada y además es autocatalizada por el 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 (H_4Y):



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 al 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 no debe tener interferencias:** En las condiciones de valoración, el valorante debe reaccionar exclusivamente con el analito para que no se produzca un error sistemático por exceso. Además debe considerarse la posible influencia del CO₂ y el O₂ atmosférico.
- **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 valorante.
- **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. Algunos patrones primarios son:

- **Volumetrías ácido-base:** ácido sulfámico, hidrogenofalato de potasio, Na₂CO₃, THAM
- **Volumetrías de formación de complejos:** CaCO₃, Zn,
- **Volumetrías de precipitación:** AgNO₃, NaCl, KSCN
- **Volumetrías redox:** K₂Cr₂O₇, Na₂C₂O₄

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 KMnO₄ o el 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

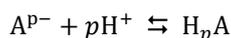
concentraciones de valorante y analito en la muestra, a partir del volumen gastado en el punto de equivalencia (ejemplo, Na_2CO_3).

- **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 O_2 , ni ser neutralizado por el 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 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 $> 0.1\text{ g}$, para que el error relativo de pesada sea inferior a 0.1% :

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

Problema 4: Compara los patrones Na_2CO_3 ($M = 106.0$) y Tris(hidroximetil)aminometano (THAM) ($M = 121.1$) con 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:



$$n_A^o = \frac{n_H^o}{p} \quad \rightarrow \quad \frac{g_A}{M_A} = \frac{n_H^o}{p}$$

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

$$g_A = n_H^o \times \frac{M_A}{p} \quad \xrightarrow{n_H^o=1} \quad \text{ME}_A = \frac{M_A}{p}$$

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:

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

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

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

En el presente ejemplo si queremos utilizar 20 mL de ácido clorhídrico sobre 0.1 M ($n_H^o = C \times V = 0.1 \times 20 \times 10^{-3}$), necesitaríamos pesar:

$$g_{\text{THAM}} = 0.1 \times 20 \times 10^{-3} \times 121.1 = 0.2422 \text{ g} \quad \rightarrow \quad E_r \% = \frac{0.0001}{0.2422} 100 = 0.04\%$$

$$g_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 0.1 \times 20 \times 10^{-3} \times 53 = 0.1060 \text{ g} \quad \rightarrow \quad E_r \% = \frac{0.0001}{0.1060} 100 = 0.09\%$$

La incertidumbre de pesada es mayor con el carbonato sódico.

5. Tipos de volumetrías: directas, indirectas y por retroceso

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

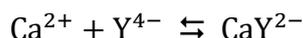
Valoraciones de formación de complejos: Son especialmente útiles las complexometrías que utilizan complexonas como el EDTA como reactivo valorante.

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:

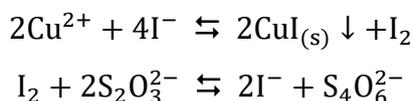


Solo se requiere una disolución patrón y los moles de analito son proporcionales a los moles de reactivo gastado en el punto de equivalencia.

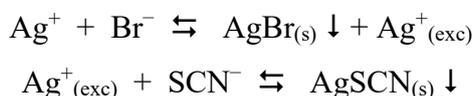
Procedimientos indirectos: Se aplican cuando la reacción directa no es posible por no tener una estequiometria definida, no ser suficientemente cuantitativa, ser demasiado lenta o **no disponer de un indicador adecuado**. Estas valoraciones se llevan a cabo en dos etapas, en la

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:



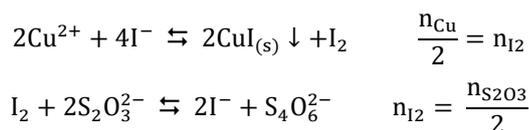
Valoración por retroceso: Se valora el exceso de reactivo patrón que queda después de haber reaccionado cuantitativamente con el analito. En este procedimiento se requieren dos patrones, el primero es el que reacciona con el analito y del que deben conocerse los moles totales añadidos y el segundo es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

Problema 5: Para determinar el contenido en cobre de una aleación, se recortan 0.4832 g de muestra y se disuelven en ácido nítrico, llevando la disolución obtenida a 100 mL. Se toman 25 mL de esta disolución y se trata con un exceso de yoduro potásico. El yodo generado se valora con una disolución de tiosulfato 0.02 M consumiéndose 16.4 mL hasta el punto final. Determina el porcentaje de cobre en la aleación.

Como hemos visto las relaciones que tienen lugar son las siguientes, indicando las relaciones estequiométricas entre las sustancias de interés:



Vemos que el yodo es un intermediario para relacionar los moles de cobre y los de tiosulfato consumidos por lo que:

$$\frac{n_{\text{Cu}}}{2} = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3}}{2}$$

Sustituyendo:

$$n_{\text{Cu}} = n_{\text{S}_2\text{O}_3} \quad \rightarrow \quad C_{\text{Cu}} = \frac{C_{\text{S}_2\text{O}_3} \times v_{\text{eq}}}{V_0} = \frac{0.02 \times 16.4}{25} = 0.01312 \text{ M}$$

Los gramos de Cu en la muestra:

$$g_{\text{Cu,muestra}} = C_{\text{Cu}} \times V_{\text{muestra}} = 0.01312 \times 0.1 = 0.001312 \text{ moles}$$

Finalmente los gramos y el porcentaje:

$$g_{\text{Cu,muestra}} = n_{\text{Cu}} \times M_{\text{Cu}} = 0.001312 \times 63.55 = 0.08338 \text{ g}$$

$$\%Cu = \frac{g_{\text{Cu,muestra}}}{g_{\text{muestra}}} \times 100 = \frac{0.08338}{0.4832} \times 100 = 17.3 \%$$

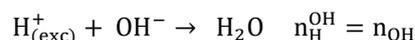
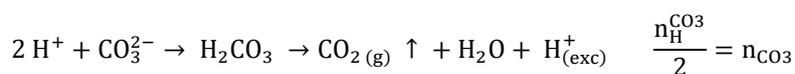
Problema 6: Una muestra sólida contiene una mezcla de carbonato de calcio, cloruro de calcio y sustancias inertes. Se toman 1.1825 g de la muestra y se disuelven en 50 mL de HCl 0.1640 M, sometiendo a calentamiento hasta ebullición durante 15 min para eliminar la totalidad del ácido carbónico, quedando HCl en exceso. Una vez se ha enfriado la disolución, se procede a la valoración con NaOH 0.25 M, consumiéndose 9.15 mL hasta el punto final. A continuación, la disolución se trata convenientemente con oxalato amónico y el precipitado, calcinado a 1000 °C, pesó 0.5493 g. Indica las reacciones que se producen y calcula los contenidos de carbonato de calcio y cloruro de calcio en la muestra en % m/m.

Las sales al disolverse:



Por lo tanto: $n_{\text{CO}_3} = n_{\text{CaCO}_3}$ y $n_{\text{Ca}} = n_{\text{CaCO}_3} + n_{\text{CaCl}_2}$

La valoración es por retroceso, el carbonato de la muestra reacciona con un exceso conocido de HCl para dar ácido carbónico y el exceso de HCl se valora con hidróxido sódico patrón. Las reacciones con las relaciones estequiométricas son:



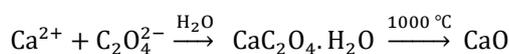
Donde $n_{\text{H}^+}^{\text{CO}_3}$ son los moles de ácido que ha reaccionado con el carbonato y $n_{\text{H}^+}^{\text{OH}}$ los que han reaccionado con la base fuerte. Por lo tanto, los moles de ácido totales serán:

$$n_{\text{H}^+}^{\text{tot}} = n_{\text{H}^+}^{\text{CO}_3} + n_{\text{H}^+}^{\text{OH}} = 2 n_{\text{CO}_3} + n_{\text{OH}}$$

Sustituyendo:

$$0.1640 \times 0.050 = 2 n_{\text{CO}_3} + 0.25 \times 9.15 \times 10^{-3} \quad \rightarrow \quad n_{\text{CO}_3} = n_{\text{CaCO}_3} = 5.91 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

De la gravimetría:



De donde:

$$n_{\text{Ca}} = n_{\text{CaO}} = \frac{0.5493}{56.08} = 9.80 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

Por lo tanto:

$$n_{\text{CaCl}_2} = n_{\text{Ca}} - n_{\text{CaCO}_3} = 9.80 \times 10^{-3} - 5.91 \times 10^{-3} = 3.89 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

Y los gramos:

$$g_{\text{CaCl}_2} = n_{\text{CaCl}_2} \times M_{\text{CaCl}_2} = 3.89 \times 10^{-3} \times 110.98 = 0.3984 \text{ g}$$

$$g_{\text{CaCO}_3} = n_{\text{CaCO}_3} \times M_{\text{CaCO}_3} = 5.91 \times 10^{-3} \times 100.09 = 0.5915 \text{ g}$$

Y los porcentajes:

$$\% \text{CaCO}_3 = \frac{0.5915}{1.1825} \times 100 = 50.02 \%$$

$$\% \text{CaCl}_2 = \frac{0.3984}{1.1825} \times 100 = 33.69 \%$$