

**UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR**  
**FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA**



**PROPUESTA DE ACTUALIZACION EN EL DESARROLLO DIDACTICO DEL**  
**PROGRAMA DE ANALISIS QUIMICO CUANTITATIVO**

**TRABAJO DE GRADUACION PRESENTADO POR**

WILMER LISANDRO MOLINA VALENCIA

KARENT ELIZABETH TORRES DAHBURA

**PARA OPTAR AL GRADO DE**

LICENCIATURA EN QUIMICA Y FARMACIA

SEPTIEMBRE 2008

SAN SALVADOR, EL SALVADOR, CENTRO AMERICA.

**UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR**

**RECTOR**

MSc. RUFINO ANTONIO QUEZADA SANCHEZ

**SECRETARIO GENERAL**

LIC. DOUGLAS VLADIMIR ALFARO CHAVEZ

**FACULTAD DE QUÍMICA Y FARMACIA**

**DECANO**

LIC. SALVADOR CASTILLO AREVALO

**SECRETARIA**

MSc. MORENA LIZETTE MARTINEZ DE DIAZ

## COMITE DE TRABAJO DE GRADUACION

### **Coordinadora General**

Lic. María Concepción Odette Rauda Acevedo

### **Asesora de Área de Control de Calidad de Productos Farmacéuticos, Cosméticos y Veterinarios.**

Lic. Zenia Ivonne Arévalo de Márquez

### **Asesora de Área de Gestión Ambiental: Toxicología y Química Legal**

Lic. María Luisa Ortiz de López

### **Docentes Directores**

Lic. Arturo García Mazzini

Lic. Digna Padilla de García

## AGRADECIMIENTO

Primeramente, a Dios por el cual me dio apoyo, sustento y cuidado amoroso durante toda estos años de mi vida y en especial en mis años de carrera universitaria, poner en mi camino a tantas personas que han contribuido de forma significativa a este trabajo y a mi vida.

Mis queridos padres (Salvador y Santos) se merecen más que yo el título que obtengo, fueron participes activos en mi formación y en mis valores, los amo a ustedes y a mis hermanos (Lilian y Marlon)

Gracias a mi novia (Marielos) por darme apoyo y consuelo en el momento apropiado. A karent mi compañera de trabajo de graduación.

Lic. Manzini a usted le debemos la realización de este escrito, gracias por darnos el tiempo y de su propio esfuerzo junto con increíble paciencia para que hoy cobre vida.

Gracias, eternamente gracias, a todos.

F. Wilmer Molina

## AGRADECIMIENTO

Le agradezco a Dios y a la Virgen María Auxiliadora, por haberme brindado sabiduría, inteligencia, razón y fuerza durante estos años de estudio y preparación, los cuales veo ahora culminar con tanto júbilo.

Un especial agradecimiento a mis queridos licenciados y asesores: Arturo García Manzini y Digna Padilla de García por su asesoría y por ser parte fundamental en el desarrollo de este trabajo.

Gracias al comité de graduación, que a través de todas sus sugerencias enriquecieron este trabajo:

Lic. María Concepción Odette Rauda Acevedo

Lic Zenia Ivonne Arévalo de Márquez

Lic. María Luisa Ortiz de Lopez

Por último pero no menos importante, deseo agradecer a todos y cada una de las personas que me brindaron su apoyo en la realización de este trabajo de graduación, a quienes me dieron ánimo pero sobre todo cariño y amistad. A cada una de esas personas que no necesito nombrar por que tanto ellas como yo sabemos que desde lo más profundo de mi corazón les agradeceré siempre.

Con cariño:

Karent Elizabeth Torres Dahbura

## DEDICATORIA

A Dios por darme la fortaleza y la sabiduría para salir adelante, A mis padres (Salvador y Santos) por sembrar en mí la semilla de la sensibilidad y la comprensión, por el cariño, amor y por enseñarme a que debemos tener la fortaleza de continuar hacia delante no importa las circunstancias que la vida nos presenta.

A la vida y al triunfo, por permitirme llevar el rumbo. Por que la vida nos enseña que no esta derrotado el que cae si no el que no sabe levantarse. Y luchar por lo que queremos.

Muchas Gracias.....

“Lo bueno del Futuro es que uno le da forma”

F. Wilmer Molina

## **DEDICATORIA**

A Dios y la Virgen Maria por todas las bendiciones recibidas y por regalarme los dones de la sabiduría, entendimiento, por darme la fortaleza para culminar esta importante etapa de mi vida.

Con mucho amor la elaboración de esta tesis y la culminación de mi carrera se la dedico a mis padres: Emilio Edgardo y Ana Morían por haber sacrificado gran parte de su vida en formarme y educarme por su inmenso amor, mi superación se las debo a ustedes.

A mis abuelitos: Elías y Eva por haberme brindado su amor, cariño y confianza.

A mi hermano: Alfredo que siempre me brindo su apoyo y cariño.

A mi esposo: Mario Ernesto por su amor, apoyo y comprensión durante estos años de estudio.

A mis hijos: Luís Mario y Lucia Marcela por que su presencia a sido y será siempre el motivo mas grande para lograr mis metas.

A cada uno de los catedráticos que a lo largo de la carrera que compartieron sus conocimientos....

A mis amigos Yenny, Diana y Nilson, por su amistad, por apoyarme, comprenderme por compartir buenos momentos y muchos desvelos; garcías por su cariño incondicional.

Karent Elizabeth Torres Dahbura

## ÍNDICE

	Pág.
Resumen	
<b>Capítulo I</b>	
1.0 Introducción	xxiv
<b>Capítulo II</b>	
2.0 Objetivos	28
2.1 Objetivo General	28
2.2 Objetivo Especifico	28
<b>Capítulo III</b>	
3.0 Marco Teórico	30
3.1 Didáctica	30
3.2 Unidad didáctica	31
3.3 Análisis Químico Cuantitativo	32
3.4 Métodos Gravimétrico	34
3.5 Métodos Volumétricos	36
3.6 Métodos Instrumentales	40
<b>Capítulo IV</b>	
4.0 Diseño Metodológico	43
4.1 Tipo de estudio	43
4.2 Investigación bibliográfica	43
4.3 Investigación de campo	43



4.3.1 Universo	44
4.3.2 Muestra	44
4.3.3 Métodos e Instrumentos de Recolección de Datos	45
<b>Capitulo V</b>	
5.0 Resultados e interpretación de los resultados	47
5.1. Programa actual de la Asignatura de Química Analítica	
Cuantitativa de la Facultad de Química Y Farmacia de la	
Universidad de El Salvador	50
5.2. Resultados de la encuesta	52
5.3. Necesidades de acuerdo al diagnostico realizado	54
<b>Capitulo VI</b>	
6.0 Desarrollo de la propuesta de actualización del programa de	
Análisis Químico Cuantitativo	62
6.1. Unidad 1 Introducción Al Análisis Químico Cuantitativo	62
6.1.1 Conceptos	62
6.1.2. Clasificación de Los Métodos de Análisis	
Químico Cuantitativo, Generalidades	63
6.1.3 Etapas del Análisis Químico Cuantitativo	67
6.1.4 Elección del Método	70
6.1.5 Fiabilidad de los Datos Obtenidos, Precisión, Exactitud	71
6.1.6 Errores en el Análisis	73
6.1.7 Muestreo, Tipos de Muestreo	76

6.1.9 Material a Utilizar	88
6.1.10 Seguridad en el Laboratorio	96
6.1.11 Las Viñetas de Los Reactivos	103
6.1.12 Los Símbolos de Peligrosidad	107
6.1.13 Estándares	108
6.2.Unidad 2 Métodos Gravimétrico	115
6.2.1 Fundamento y concepto de Métodos Gravimétricos	115
6.2.2 Clasificación de los Métodos Gravimétricos: Método por volatilización o Desprendimiento, Método por Precipitación	116
6.2.3 Proceso del Análisis Gravimétricos: Formación del Precipitado, Digestión, Separación del Precipitado, Lavado, Calcinación y Pesada, Cálculos	121
6.2.4 Factores que afectan a solubilidad de los precipitados	131
6.3 Análisis Volumétrico	132
6.4 Unidad 3 Volumetría de Neutralización	132
6.4.1 Generalidades	133
6.4.2 Peso Equivalente de Neutralización	134
6.4.3 Clasificación de los Estándares utilizados en la Neutralización	134
6.4.4 Clasificación de las valoraciones de Neutralización	134
6.4.5 Clasificación de Valoraciones Ácido-Base en medio acuoso	135

6.4.6 Hidrolisis	135
6.4.7 Diferencia entre punto de equivalencia y punto final	141
6.4.9 Aplicaciones	142
6.5 Unidad 4 Volumetría Ácido-Base en Medio Acuoso	143
6.5.1 Concepto de equilibrio Ácido-Base	144
6.5.2 Calculo de pH	145
6.5.3 Soluciones reguladoras	147
6.5.4 Curvas de valoración	148
6.5.5 Localización del punto final	154
6.5.6 Indicadores Ácido-Base	154
6.6 Unidad 5: Valoraciones Ácido-Base en Medio no Acuoso	158
6.6.1 Introducción	158
6.6.2 Razones para elegir un disolvente No acuoso	160
6.6.3 Teoría Ácido y Base según Bronsted Lowry	161
6.6.4 Clasificación de los disolventes	161
6.6.5 Efecto del solvente No acuoso durante la Reacción	162
6.6.6 Constante de Autoprotolisis	163
6.6.7 Constante Dieléctrica	164
6.6.8 Aplicaciones	164
6.7 Unidad 6: Volumetría de Precipitación Argentometría	167
6.7.1 Generalidades, Fundamento (Argentometría)	168
6.7.2 Solubilidad y factores que lo afectan	170

6.7.3	Diferentes clases de Indicadores para las titulaciones	
	Argentométricas	171
6.7.4	Curva de valoración	175
6.7.5	Detección visual del punto final en Argentometría	176
6.7.6	Método de Mohr	177
6.7.7	Método de Volhard	179
6.7.8	Método de Fajans	181
6.7.9	Aplicaciones	183
6.8	Unidad 7: Valoraciones con Formación de Complejos	185
6.8.1	Teoría Ácido-Base según Lewis	186
6.8.2	Concepto de equilibrio de formación de Complejos y	
	Generalidades	186
6.8.3	Condicionabilidad	189
6.8.4	Indicadores Metalocrómicos	194
6.8.5	Valoraciones con EDTA	196
6.8.6	Efecto de la Hidrólisis	202
6.8.7	Enmascaramiento	203
6.8.8	Importancia del pH en las valoraciones Complejométricas	204
6.8.9	Curvas de valoración	206
6.8.10	Aplicaciones	207

6.9 Unidad 8: Volumetría de Oxidación-Reducción	209
6.9.1 Teoría Redox	210
6.9.2 Concepto de equilibrio Oxido-Reducción	212
6.9.3 Ecuación de Nernst	213
6.9.4 Determinación del punto final	223
6.9.5 Indicadores Redox. Características	224
6.9.6 Detección del potencial en el punto final de las valoraciones.	228
6.9.7 Agentes Reductores	229
6.9.8 Agentes Oxidantes	230
6.9.9 Permanganometría	230
6.9.10 Cerimetría	233
6.9.11 Dicromatometría	234
6.9.12 Iodimetría	236
6.9.13 Iodometría	237
6.9.14 Aplicaciones	238
6.9.15 Diferencia entre el Análisis Gravimétrico y Volumétrico; Ventajas de los Métodos Volumétricos	240
6.10 Unidad 9: Métodos Electroanalíticos	241
6.10.1 Introducción	242
6.10.2 Potenciometría	242
6.10.3 Valoraciones Potenciométricas	247
6.10.4 Aplicaciones	248

6.10.5	Conductometría	262
6.10.6	Titulaciones Conductométricas	266
6.11	Cartas Didácticas de la Asignatura de Química Analítica	
	Cuantitativa	270
<b>Capítulo VII</b>		
7.0	Conclusiones	295
<b>Capítulo VIII</b>		
8.0	Recomendaciones	299
	Bibliografía	
	Glosario	
	Anexos	

## INDICE DE TABLAS

### Tabla N<sup>o</sup>

1. Resultados de selección de industrias relacionadas con la carrera de Química y Farmacia. (15 Industrias)	45
2. Datos de pH obtenido por la titulación potenciométrica de 10 mL de la muestra de vino tinto con NaOH	254
3. Datos que permiten construir el gráfico de la primera derivada	256
4. Datos de segunda derivada y el volumen de NaOH agregado	259

## ÍNDICE DE CUADROS

### Cuadro N<sup>o</sup>

1. Programa de estudio de la asignatura de Química Analítica Cuantitativa actual de la facultad de Química y Farmacia frente a las necesidades de Acuerdo al diagnostico realizado.	58
2. Conceptos teóricos de Ácidos y Bases dependiendo de su estructura y reacciones que presentan <sup>(10)</sup>	133
3. Teoría Ácido y Base según Bronsted – Lowry <sup>(10)</sup>	162
4. Teoría Ácido-Base según Lewis <sup>(13)</sup>	186
5. Potenciales normales y potenciales formales de Reducción de algunos sistemas <sup>(10)</sup>	219
6. Autoindicadores de métodos Redox	228
7. Indicadores con respecto a las competencias didácticas	271
8. Contenidos en una carta didáctica	272
9. Régimen de evaluación por actividades	277
10. Recursos didácticos básicos	277
11. Carta Didáctica	279



## INDICE DE FIGURAS

### Figura N<sup>o</sup>

1. Metodología del Análisis Químico	68
2. Método comparativo de los diferentes errores en el análisis	76
3. División de la muestra	77
4. División de la muestra heterogénea.	78
5. Toma de muestras	84
6. Proceso del Análisis	87
7. Uso de Pipeta	91
8. Uso de Bureta	94
9. Uso de Probeta	95
10. Símbolos de peligrosidad	107
11. Gráfica de una valoración en ácido fuerte o débil a pH menores de 7	149
12. Gráfica de una valoración de una base con un pH mayor a 7	149
13. Fórmula estructural del EDTA	197
14. Electrodo de referencia de calomelanos	246
15. Gráficas de la Derivada de la curva de valoración.	248
16. Gráfica que representa el cambio de potencial por unidad de volumen de agente valorante ( $\Delta E / \Delta V$ ) en función del	

volumen promedio V	251
<b>17.</b> Gráfico 1 Curva de titulación de 10 mL de vino tinto con NaOH 0,1 M	255
<b>18.</b> Gráfico 2 $\Delta\text{pH} / \Delta V$ vs $V_m$	257
<b>19.</b> Gráfico 3: de $\Delta^2\text{pH} / \Delta V^2$ vs mL de NaOH agregados	260
<b>20.</b> Grafica de la conductancia en función del volumen del titulante	267

## ÍNDICE DE ANEXOS

### ANEXO N<sup>o</sup>

1. Encuesta
2. Programa de Química Analítica II de la Facultad de Química y Farmacia de la Universidad de El Salvador
3. Programa de Análisis Químico de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Sevilla
4. Ejemplo de fichas de seguridad de Reactivos
5. Indicadores ácido- bases según el orden de viraje
6. Indicadores Redox por orden alfabético
7. Programa de Laboratorio
8. Hoja de Reporte de Laboratorio
9. Formulas
10. Ejemplo del esquema de la propuesta de actualización en el programa de estudio de Química Analítica Cuantitativa.

## ABREVIATURAS

BaSO <sub>4</sub>	= Sulfato de Bario
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	= Oxalato de Calcio
CaCO <sub>3</sub>	= Carbonato de Calcio
CO <sub>2</sub>	= Dióxido de Carbono
E <sup>0</sup>	= Potencial Normal de Reducción
EDTA	= Acido Etilendiaminotetracético
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= Oxido Férrico
FG	= Factor Gravimétrico o Factor Químico
HCl	= Acido Clorhídrico
HClO <sub>4</sub>	= Acido Perclórico
M	= Molaridad
mmol	= Milimol
Mg (MnO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	= Permanganato de Magnesio
NET	= Negro de Ericromo T
NH <sub>3</sub>	= Amoníaco
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	= Nitrato de Amonio
pH	= Logaritmo negativo de [H <sup>+</sup> ]
pM	= Logaritmo Negativo de la Concentración del Ion a analizar
ppm	= Partes Por Millón
Redox	= Reducción – Oxidación (Intercambio de e <sup>-</sup> )

## RESUMEN

Las aplicaciones de la Química Analítica Cuantitativa son evidentes en diferentes campos, por tanto resulta necesario establecer programas de estudios actualizados teniendo en cuenta los rápidos avances de la ciencia y las constantes demandas de la Industria Químico-Farmacéutica.

En el presente trabajo se desarrolla una Propuesta de Actualización en el Desarrollo Didáctico de la asignatura de Química Analítica Cuantitativa de la Facultad de Química y Farmacia de la Universidad de El Salvador. Esta propuesta se elaboro a partir de dos puntos importantes primero la revisión del programa actual de la cátedra existente en la facultad de Quimica y Farmacia, luego se elaboro un diagnostico sobre los temas de aplicación de la Química Analítica Cuantitativa en los diferentes procesos que se realizan en la Industria Químico-Farmacéutica (análisis de alimentos, suelos, productos farmacéuticos, agua, etc.) empleando una encuesta como medio de recopilación de datos.

A partir de dicho diagnostico se seleccionaron los temas que deberían formar la propuesta del Programa de Química Analítica Cuantitativa acorde al currículo de la cátedra y exigencias de la industria. Este programa contiene nueve unidades didácticas que describen temas de importancia como el muestreo, seguridad en el laboratorio, errores en el análisis, clasificaciones de los métodos cuantitativos, métodos gravimétricos y volumétricos así como métodos electroanalíticos entre otros.

Se diseñaron las cartas didácticas con respecto al programa elaborado que servirán para su desarrollo, en estas cartas se contempla el nombre de la unidad, los objetivos tanto generales como específicos, también contiene todos los temas que se deberán desarrollar por unidad, las actividades y procedimientos que se llevaran a cabo, los recursos con que se cuenta y el sistema de evaluación.

Esta Propuesta de Actualización en el Desarrollo Didáctico de la asignatura de Química Analítica Cuantitativa contempla todos aquellos aspectos para que la asignatura de Química Analítica Cuantitativa tenga un programa actualizado de acuerdo a las exigencias de la industria y le proporcione a los nuevos profesionales las herramientas para responder a las exigencias en su vida laboral.

En general se recomienda como punto indispensable la actualización de los programas de estudio con el fin de proporcionar los conocimientos, habilidades y el adecuado desenvolvimiento de los graduados universitarios en el ejercicio profesional, en concordancia con la demanda de la industria y llegando a un nivel óptimo para la satisfacción de las demandas donde en general se logren respuestas adecuadas y la efectiva inserción al ejercicio profesional teniendo en cuenta los rápidos avances de la ciencia.

CAPITULO I  
INTRODUCCIÓN

## I. INTRODUCCION

En nuestro mundo sería difícil identificar claramente en que aspectos de la vida la química no está inmersa.

El Químico Analítico a través de métodos clásicos e instrumentales identifica la composición de los materiales que nos rodean. Entre otras cosas el Químico Analítico puede determinar el valor nutritivo de los alimentos que ingerimos, cuantificar las sustancias tóxicas en cuerpos de agua, determinar la cantidad de fertilizante necesaria para obtener un buen suelo, si un producto farmacéutico cumple con lo que rotula etc.; es por eso que el Químico Analítico es de suma importancia para la sociedad.

La Industria Químico-Farmacéutica ha progresado en forma rápida y notable, en donde la Química Analítica Cuantitativa es de vital importancia en su quehacer diario. Estos progresos ofrecen retos a los nuevos profesionales por lo que resulta indispensable llevar a cabo una revisión y actualización constante de programa de estudio existente, de tal manera que estos respondan a las necesidades de la Industria

En tal sentido el presente trabajo de investigación es un Propuesta de actualización del programa de Química Analítica Cuantitativa que responde a las necesidades de la Industria Química Farmacéutica.

Dicho programa contiene una introducción al Análisis Químico Cuantitativo en donde se describen temas importantes como etapas del análisis químico, elección del método, errores en el análisis, seguridad en el laboratorio,



etiquetado así como las tres clasificaciones del Análisis Cuantitativo: Métodos Gravimétricos, Métodos Volumétricos y los Métodos Electroanalíticos todo esto desarrollado en nueve unidades didácticas cada una de ellas comprende los objetivos generales y específicos que se desean cumplir así como el desarrollo de cada uno de los temas que guardan relación con estas clasificaciones.

De igual manera se han elaborado las cartas didácticas para el desarrollo de cada una de las unidades, dichas cartas contienen el nombre de la unidad objetivos generales y específicos, los contenidos de cada unidad, las actividades, procedimientos y recursos para llevar a cabo el desarrollo de cada una de ellas y por último el sistema para su evaluación.

Esta Propuesta de Actualización en el desarrollo Didáctico de la Asignatura de Química Analítica Cuantitativa surge como tiene la finalidad de servir de herramienta al docente en el desarrollo de dicha asignatura de tal manera que los nuevos profesionales puedan responder en su marco laboral a las demandas actuales de la industria ya que han puesto un reto tanto a la labor del aprendizaje como a la de la docencia

## CAPITULO II

### OBJETIVOS

## 2.0. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo General:

2.1.1 Proponer una actualización en el desarrollo didáctico de las unidades del programa de Análisis Químico Cuantitativo.

### 2.2 Objetivos Específicos:

.2.2.1. Revisar el programa de estudio de la asignatura de Química Analítica Cuantitativa existente en la Facultad de Química y Farmacia.

.2.2.2 Hacer un diagnóstico del Análisis Químico Cuantitativo que se aplica en las diferentes Industrias relacionadas con la carrera de Química y Farmacia, por medio de una encuesta.

2.2.3. Seleccionar los temas que deberá contener las unidades del nuevo Programa en base al diagnóstico realizado.

2.2.4. Desarrollar el Programa Actualizado de Clases Teóricas para la asignatura de Análisis Químico Cuantitativo.

2.2.5. Diseñar una Carta Didáctica que contendrá el programa actualizado con las Unidades y Clases teóricas correspondientes al Análisis Químico Cuantitativo.

**CAPITULO III**  
**MARCO TEORICO**

## 3.0 MARCO TEÓRICO

### 3.1 DIDÁCTICA <sup>(16)</sup>

Una propuesta flexible y completa de soluciones para los maestros del siglo XXI

La palabra **didáctica** deriva del griego didaktikè ("enseñar") y se define como la disciplina científico-pedagógica que tiene como objeto de estudio los procesos y elementos existentes en la materia en sí y el aprendizaje. Es, por tanto, la parte de la pedagogía que se ocupa de los sistemas y métodos prácticos de enseñanza destinados a plasmar en la realidad las directrices de las teorías pedagógicas

#### **GUÍA DE RECURSOS:**

Materiales fotocopiables y propuestas de actividades y procedimientos para apoyar la planificación y el trabajo en el aula.

- Recursos para la planificación curricular
- Fichas de ampliación.
- Recursos para la evaluación.

La guía didáctica es un instrumento práctico que facilita el trabajo en el aula. Además, permite conocer dónde se encuentran los alumnos y alumnas respecto a las orientaciones previstas, qué correcciones se deben hacer y que

mecanismos de ampliación, recuperación y esfuerzos se deben poner en marcha.

## PROGRAMA CURRICULAR

Al ofrecer recursos, se proporciona modelos para que cada profesor o profesora tome, transforme, adapte o cree lo que considere apropiado para su realidad.

### **3.2 UNIDAD DIDÁCTICA** <sup>(16)</sup>

#### **Preparación de los temas:**

Esta parte de la unidad, conformada por dos páginas iniciales, tiene dos propósitos. Primero, pretende motivar a las o los estudiantes a través de una imagen que sirve de base para la introducción de los temas que se van a tratar y los objetivos que deben alcanzar al final de la unidad. Segundo, pretende preparar al estudiante para el aprendizaje, mediante un mapa de conceptos.

#### **Temas:**

La segunda parte de la unidad didáctica esta constituida por temas en los que se desarrollan los contenidos conceptuales y procedimientos. Cada tema incluye:

1. Exposición de contenidos
2. Actividades, se clasifica en tres secciones:
  - Actividad generadora
  - Actividades de contenido

- Actividades integradoras.

### 3. Síntesis conceptual

#### **Ejes transversales:**

Su propósito es sensibilizar a las y los estudiantes ante los problemas que se presentan en su entorno. También se pretende que manifiesten actitudes positivas ante la sociedad en general.

#### **Actividades Finales:**

Al final de cada unidad se presentan las actividades de evaluación, las cuales pretenden que las o los estudiantes realicen un breve repaso de los temas tratados en la unidad. Asimismo, que evalúen y pongan en práctica los conocimientos adquiridos, esta parte se divide en:

1. Evaluación de la unidad.-
2. Autoevaluación.

### **3.3 ANÁLISIS QUÍMICO CUANTITATIVO**

Históricamente, la Química Analítica Cuantitativa ha ocupado siempre una posición vital en el desarrollo del Análisis Químico. Fue así que el Químico tuvo que especializarse de acuerdo a sus intereses. <sup>(1)</sup>

Con la Química Analítica creció el número de hechos experimentales, es así que este asume un papel fundamental como herramienta básica e

indispensable para el avance de conocimientos en el campo del análisis, de esta manera la disciplina del Análisis Químico forma parte de las materias más importantes en los primeros planes de estudio, que tenían un marcado carácter empírico.

Antiguamente algunos fenómenos se explicaron con la teoría básica haciendo énfasis en el aspecto descriptivo de los métodos y características analíticas de los elementos. El creciente desarrollo de otras ramas de la ciencia, así como los avances en las áreas de control de calidad de materia prima y producto terminado, han requerido de un fuerte apoyo analítico y han impulsado la utilización de métodos analíticos más sensibles y selectivos que se han incorporado a la enseñanza de esta materia. <sup>(9)</sup>

Así que, esto ha requerido de una profundización teórica en los fundamentos de dichos métodos y la necesidad de dividir la disciplina, para su estudio, en varios métodos entre ellos el Análisis Químico Cuantitativo. Uno de los campos que mas ha avanzado es la Química Analítica Cuantitativa desarrollando nuevos métodos de análisis que han dado lugar a un desarrollo eficaz de la misma. El análisis químico estudia principalmente, los procedimientos que comprenden la separación, identificación y determinación cuantitativa de los componentes que forma una muestra, así como los fundamentos de los análisis realizados. <sup>(11)</sup>



El análisis cualitativo revela la identidad química de los analitos. El análisis cuantitativo proporciona la cantidad que hay de uno o más de estos analitos presentes en un material. Las reacciones químicas se estudian a través de los cambios cualitativos y cuantitativos.

Para efectuar las determinaciones analíticas existen un número casi ilimitado de métodos, es así como la mayor parte de los primeros métodos analíticos fueron los procedimientos Gravimétricos y Volumétricos; por esta razón, estos métodos suelen conocerse como Métodos Clásicos de Análisis. (1)

### **3.4 MÉTODOS GRAVIMÉTRICOS:** (3)

**FUNDAMENTO:** (10)

Sistema de métodos de análisis cuantitativo, que consisten en separar o aislar de una muestra pesada analíticamente, componentes determinados, finalizándose con una medición de peso.

**CONCEPTO:** (10)

El Análisis Gravimétrico se basa en la medida del peso de una sustancia de composición conocida y químicamente relacionada con el analito.

Como se puede apreciar es esencial que el elemento o sustancia a determinar, se debe transformar en una sustancia pura estable.

El término Gravimétrico se refiere a una medida de pesada, y un método Gravimétrico es un método en que el análisis termina en una pesada.

Se puede distinguir dos tipos de Análisis Gravimétricos:

En el primero de ellos la sustancia a determinar es separada de los demás constituyentes de la muestra por formación de un precipitado insoluble, o el de alguna sustancia formada a partir de el, por un tratamiento adecuado.

El segundo tipo general de Análisis Gravimétrico utiliza la propiedad de la volatilidad; aquí la sustancia a determinar se separa por destilación. El producto puede ser absorbido por una sustancia y luego pesado para determinar el cambio de peso o puede ser tomada la diferencia de peso de la sustancia original de donde se desprende el gas. De ambos métodos el más utilizado es la precipitación o formación de un precipitado insoluble el que luego será purificado y finalmente pesado.

También se puede determinar la cantidad de un sólido que se separa a partir de una solución homogénea, en este caso resulta indispensable tener un conocimiento lo más completo posible acerca de las condiciones bajo las cuales se está produciendo la reacción que dan origen al sólido que se separa.

Las operaciones comunes de este análisis son: <sup>(11)</sup>

- Pesada del porta muestra
- Pesada de la muestra que se va a analizar
- Disolución

- Adición de un precipitante para obtener un compuesto poco soluble.
- Separación del precipitado (filtración)
- Purificación del precipitado (lavados)
- Calcinación
- Enfriamiento de la muestra (Desecación)
- Pesada el precipitado
- Cálculos

La estequiometría es la medición de las relaciones ponderales entre los constituyentes de sustancias y productos de reacciones. Su aplicación al análisis es fundamental y relativamente sencilla.

### **3.5 MÉTODOS VOLUMÉTRICOS:** <sup>(11)</sup>

#### **FUNDAMENTO:** <sup>(10)</sup>

Los métodos por titulación comprenden un grupo de métodos analíticos que se basan en determinar la cantidad de reactivo de concentración conocida que necesita para que reaccione por completo el analito en una medición de volumen.

#### **CONCEPTO:** <sup>(10)</sup>

El análisis volumétrico consiste en la determinación del volumen de una solución de concentración conocida para reaccionar con la disolución de una cantidad de sustancia pesada o medida volumetricamente.

Se llaman también de titulación, son métodos de análisis cuantitativos que dependen de una medida exacta de un volumen de una solución de concentración conocida.

El proceso por el cual se determina la cantidad de un analito en una solución basándose en una cantidad de un reactivo estándar que este consume.

En otras palabras la titulación es añadir un reactivo de concentración conocida a la solución de un analito hasta que este último reacciona en forma completa con el reactivo valorante. El volumen del reactivo de concentración conocida se mide y es utilizado para determinar la cantidad del analito.

El reactivo de concentración exactamente conocida que es usada en la titulación se conoce como solución estándar.

La exactitud de la concentración de esta solución impone un límite fijo y definitivo en la exactitud del método. Debido a esto la preparación de dichas soluciones se hacen con mucho cuidado. Se puede establecer la concentración de esta solución estándar de forma directa o indirecta.

La forma directa requiere que se disuelva una cantidad exactamente pesada de un reactivo de alta pureza en un volumen exactamente conocido. La forma indirecta requiere de una titulación que contiene una cantidad pesada de un compuesto a la que se le agrega una cantidad determinada y luego saturada con una solución estándar.

En ambos casos, se requiere de un compuesto químico de alta pureza como material de Referencia (Estándar Primario).

El proceso por el cual se determina la concentración de una solución estándar titulado con un estándar primario se conoce como Estandarización.

El objetivo de toda titulación es añadir la solución estándar en una cantidad o volumen que es cuantitativamente equivalente a la sustancia con la cual esta reacciona (Analito).

Esta condición se cumple en el punto de equivalencia. El punto de equivalencia en una titulación es un concepto teórico. En realidad, su posición puede ser estimada mediante la observación de cambios físicos asociados al punto de equivalencia. Estos cambios aparecen en el punto final de una titulación.

Se espera que la diferencia entre el punto de equivalencia y el punto final de una titulación sea pequeño. Sin embargo esto no es el caso de muchas veces debido a lo inadecuado de los cambios físicos y nuestra habilidad de observar los mismos. Esta diferencia introduce un error en la Titulación.

Es conveniente clasificar los métodos volumétricos de acuerdo a sus reacciones: <sup>(11)</sup>

1. Valoraciones de Neutralización
  - Valoraciones Acido- Base en medio acuoso
  - Valoraciones Acido-Base en medio no acuoso.

2. Valoración por Precipitación
3. Valoración por formación de complejos.
4. Valoración de Oxido-Reducción.

Cada tipo de reacciones son únicas en casos tales como el equilibrio químico, indicadores, reactivos, estándares primarios y concepto de peso equivalente.

La exactitud de un análisis volumétrico depende mucho del estándar primario usado. Para establecer directa o indirectamente el punto final. En algunas ocasiones, se necesita usar una sustancia menos pura en vez de un Estándar Primario. Este tipo de estándar se conoce como Estándar Secundario en donde su pureza tiene que ser restablecida cuidadosamente.

Los puntos finales de una titulación están basados en cambios de color, precipitación ya sea por el reactivo agregado, el analito o una sustancia indicadora.

Existen otras propiedades físicas tales como el potencial eléctrico. La conductividad, la temperatura, que han sido usadas para determinar el punto de equivalencia en las titulaciones.

Para poder utilizar las valoraciones en análisis volumétricos, estas reacciones deben cumplir ciertas condiciones:

- Cuando estén presentes cantidades equivalentes de sustancias reaccionantes, la reacción debe ser completa, es decir estequiométrica.
- La reacción debe ser instantánea.
- El punto final debe quedar visiblemente definido

Para llevar a cabo los análisis volumétricos es necesario poseer:

- Soluciones de concentración conocida y por lo tanto sustancias de pureza conocida.
- Algún medio para reconocer que la reacción se ha verificado por completo, es decir, alguna clase de indicador.
- Aparatos volumétricos calibrados.

### **3.6 MÉTODOS INSTRUMENTALES: (Métodos Electroanalíticos) <sup>(9)</sup>**

Se llaman métodos Instrumentales aquellos que para determinar un constituyente miden alguna propiedad física por medio de un instrumento.

Dentro la clasificación general de estos métodos Instrumentales se tiene:

*Métodos Ópticos:*

- Espectroscópicos de emisión, espectroscópicos de absorción, Polarimetría, refractometría.

*Métodos Electroanalíticos:*

- Conductométricos, Potenciométricos, Electrodeposición.

Los métodos electroanalíticos brindan un medio razonable selectivo para la separación y determinación de numerosos iones.

Los métodos Potenciométricos son aquellos que se basan en las mediciones de potencial. Una titulación potenciométrica consiste en medir el potencial de un electrodo indicador adecuado en función del volumen de titulante. Con estas titulaciones se obtienen más confiabilidad, que los que dan las titulaciones que utilizan indicadores químicos.



**CAPITULO IV**  
**DISEÑO METODOLÓGICO**

## **4.0 DISEÑO METODOLÓGICO**

### **4.1 Tipo de Estudio:**

El estudio realizado fue Retrospectivo: porque se tomaron como base el programa de estudio de Química Analítica Cuantitativa existente en la Facultad de Química y Farmacia (ver anexo No. 2, el programa); Prospectivo porque en la investigación se procesaron los resultados obtenidos en la revisión de programa de estudio existentes y diagnóstico de los métodos de Análisis Cuantitativo en las Industrias para proponerlos en el programa.

### **4.2 Investigación Bibliográfica:**

Se realizo visitando las siguientes bibliotecas:

- Biblioteca "Benjamín Orozco" de la Facultad de Química y Farmacia de la Universidad de El Salvador
- Bibliotecas Particulares
- Internet

### **4.3 Investigación de Campo:**

Se llevo a cabo una revisión del Programa de Química Analítica actual de la Facultad de Química y Farmacia de la Universidad de El Salvador (ver anexo No. 2) y del Programa de Análisis Químico de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Sevilla. (Ver anexo No 3).

Luego se realizo una identificación de los métodos de Análisis Químico Cuantitativo de mayor aplicación en las Industrias relacionadas con la carrera de Química y Farmacia para su posterior Diagnostico y Selección de dichos métodos para incluirlos en el plan de estudio de Química Analítica Cuantitativa.

#### **4.3.1 Universo:**

El Universo de la presente investigación la comprenden 30 Industrias relacionadas con la carrera de Química y Farmacia, ubicadas en la zona Metropolitana de San Salvador.

#### **4.3.2 Muestra:** <sup>(10)</sup>

Para el presente estudio se realizo un muestreo aleatorio simple tomando en consideración la fórmula  $Mx \text{ superior} = 0.5 n$ ; donde n es el total de industrias relacionadas con la carrera de Química y Farmacia del área metropolitana de San Salvador; para determinar el tamaño de la muestra se procedió a enumerar en tarjetas las industrias relacionadas con la carrera de Química y Farmacia los cuales se colocaron en una caja en donde se sacaron al azar hasta tener el número total de la muestra.

El método de selección para un muestreo aleatorio simple es un procedimiento que consiste en extraer una muestra aleatoria de una población infinita; luego se enumeran todos los elementos que conforman la población se escriben esos números en bolas o en papелitos, se introducen en una bolsa para mezclarlos

removiéndolos y sacar uno a uno tanto como lo indique el tamaño de la muestra.

En este caso los elementos de la muestra lo constituirán los elementos de la población cuyos números coincidan con los extraídos de la bolsa.

**Tabla No. 1. Resultados de selección de industrias relacionadas con la carrera de Química y Farmacia. (15 Industrias)**

<b>NOMBRE DE LA INDUSTRIA</b>	<b>TIPO DE INDUSTRIA</b>
ANDA	Laboratorio de calidad de agua
BONIMA	Laboratorio Farmacéutica
CASCADA	Industria Alimenticia
CESSA	Industria cementera
FUSADES	Laboratorio de Control de Calidad
GEO	Industria de Generación de Energía Eléctrica
INDUSTRIAS CARIBE	Distribuidor de sustancias Químicas
IREX	Industria de Producción de Detergentes
LACTOSA	Industria Alimenticia
LECC	Laboratorio de Control de Calidad
LOPEZ	Laboratorio Farmacéutico
MAXBLOCK	Laboratorio de Control de Calidad
PAILL	Laboratorio Farmacéutico
SUIZOS	Laboratorio Farmacéutico
TERAMED	Laboratorio Farmacéutico

#### **4.3.3 Métodos e Instrumentos de Recolección de Datos:**

Para la recopilación de la información se utilizó una encuesta con preguntas referentes a los métodos de Análisis Químico. (Ver Anexó No. 1).

## **CAPITULO V**

### **RESULTADOS E INTERPRETACION DE RESULTADOS**

## **5.0 Resultados e Interpretación de Resultados obtenidos según la encuesta**

Dentro de la Química Analítica Cuantitativa existen diversos métodos de análisis en los cuales se encuentran el Análisis Volumétrico y Gravimétrico.

Para poder orientarnos en los temas que tendríamos que incluir en el programa de Química Analítica Cuantitativa, realizamos una investigación que nos diera la pauta para poder incluir los temas de interés Químico Farmacéutico en el programa.

Por lo que revisamos el programa actual de Química Analítica II para realizar un diagnóstico de lo que se está impartiendo en la actualidad.

Para poder fortalecer la información de que temas debíamos incluir en el programa, realizamos una encuesta (ver Anexo No. 1, encuesta) con preguntas claves que nos ayudaran a saber qué temas o que deficiencias estaban presentando los estudiantes de Química y Farmacia en la Industria en el cual se desarrollan los profesionales de dicha profesión.

Con las encuestas realizadas a las industrias de interés Químico Farmacéutico y con la revisión del programa de Química Analítica II actual, realizamos un diagnóstico profundo y de acuerdo a las necesidades de dichas industrias.

Para la propuesta del programa de Química Analítica Cuantitativa tomamos en base el programa actual reforzándolo con la información recopilada con las

encuestas y se le dio un desarrollo actualizado en todos los temas que diagnosticamos que deberían ser incluidos en el programa

Entre los métodos que incluimos en la propuesta del programa de Química Analítica Cuantitativa tenemos:

- Métodos Gravimétricos
- Método de Neutralización
- Métodos de valoraciones ácido-base en medio acuoso
- Métodos de valoraciones ácido-base en medio no acuoso
- Métodos de valoraciones de precipitación
- Métodos de valoraciones Complejométricas
- Métodos de valoraciones Oxido-Reducción.
- Métodos Instrumentales (pHmetria, Conductimetria)

En cada uno de ellos se realizó una amplia gama de temas que debían ser incluidos en el programa y para que el estudiante capte las ideas, se propone una carta didáctica con énfasis al desarrollo estudiantil en la rama de Química Analítica Cuantitativa.

Los métodos volumétricos consisten en la determinación del volumen de una solución de concentración conocida para que reaccione con la sustancia que se analiza, de esta manera se ponen en práctica los diferentes métodos desarrollados en el programa con el propósito de determinar cuantitativamente

su concentración por medio de una titulación dando los principios básicos y actuales para que el profesional pueda desarrollarse en el ámbito industrial de interés Químico Farmacéutico.

En el método de neutralización se determina la cantidad de acidez y basicidad de una muestra, dándonos resultados con pequeños márgenes de error, dentro de los rangos establecidos por las muestras analizadas.

En la volumetría de precipitación se pusieron en práctica los diferentes métodos aplicables para la determinación de iones. Los iones se pueden determinar con los métodos de Morh, Fajans, y Volhard por medio de una retrovaloración.

En los métodos complejométricos son muy usados en las industrias por las titulaciones con EDTA por ejemplo para la determinación de Dureza en agua.

Y de esta manera retroalimentamos nuestra propuesta de programa con las exigencias de las industrias; otros métodos que exigen son los instrumentales para la determinación de pH y conductividad que también fueron incluidos en nuestra propuesta de programa de Química Analítica Cuantitativa.



## **5.1 Programa actual de la Asignatura de Química Analítica Cuantitativa de la Facultad de Química Y Farmacia de la Universidad de El Salvador**

### **INTRODUCCIÓN A LA QUÍMICA ANALÍTICA CUANTITATIVA**

- División de la Química Analítica
- Análisis Gravimétrico
- Análisis volumétrico
- Expresión de las diferentes concentraciones de las soluciones
- Patrones primarios
- Instrumentos de medición: Buretas, Pipetas, Frasco volumétrico
- Limpieza del material volumétrico
- Cuaderno de laboratorio

### **ANÁLISIS GRAVIMÉTRICO**

- Introducción
- Formación de precipitados
- Contaminación de los precipitados
- Envejecimiento, secado e ignición
- Aplicaciones del Análisis Gravimétrico
- Cálculos

### **VALORACIONES ACIDO-BASE EN MEDIO ACUOSO**

- Introducción
- Estándares primarios y secundarios
- Indicadores ácido-base
- Curvas de Valoración: ácido fuerte-base fuerte, ácido débil-base fuerte, ácido fuerte-base débil, ácido débil-base débil.
- Cálculos

### **VALORACIONES ACIDO-BASE EN MEDIO NO ACUOSO**

- Introducción
- Valorantes
- Estándares
- Solventes adecuados
- Tipo de valoraciones
- Aplicaciones

## **VALORACIONES CON FORMACIÓN DE PRECIPITADOS**

- Curvas de valoración
- Determinación de Cloruros, Bromuros y Yoduro con Nitrato de Plata
- Método de Morh, Fajans y Volhard
- Cálculos

## **VALORACIONES CON FORMACIÓN DE COMPLEJOS**

- Introducción
- Indicadores
- Valoración directa e indirecta
- Curvas de valoración
- Aplicaciones
- Cálculos

## **VALORACIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN**

- Introducción
- Estándares primarios
- Indicadores Redox
- Curvas de Valoración
- aplicaciones: Yodometria, Yodimetria, Permanganometria, Dicromatometria, Diazoación
- Cálculos

## **MÉTODOS ELECTROANALÍTICOS**

- Introducción a los métodos electroanalíticos
- Potenciometría: Valoraciones Potenciométrica, Equipo, Aplicaciones, Cálculos
- Conductivimetria: Metodología de la medición, Equipo, Aplicaciones, Cálculos.

A continuación se presentan los resultados obtenidos por medio de la encuesta realizada a las Industrias de interés Químico Farmacéutico.

## 5.2 RESULTADOS DE LA ENCUESTA

### 1. ¿Tipo de Industria? Porcentaje

Alimenticia 13.33

Cosmética 26.67

Laboratorio Farmacéutico 33.33

Otros 26.67

### 2. ¿Área de Trabajo? Porcentaje

Control de Calidad 53.33

Investigación y Desarrollo 26.65

Producción 13.33

Otros 6.67

3. Dentro de sus métodos de Análisis ¿utiliza el Análisis Químico Cuantitativo clásico? (no instrumentales)

Si 100

No 0

### 4. ¿Que tipo de Método utiliza? Porcentaje

Gravimétrico 20

Volumétrico 50

Potenciométrico 30

Otros

5. De acuerdo a la respuesta anterior mencione los parámetros que determina a través de cada metodología:

- Parámetros: Hierro, Dureza, Acidez total, Cloruros, entre otros mencionados en el desarrollo de la propuesta.
- Que técnica utiliza para determinar dichos parámetros: volumetría complejométrica, volumetría ácido-base, volumétrica argentométrica y Redox de las que utilizan mas, también pHmetria y Conductimetria.
- Referencias: las utilizadas en el desarrollo de la propuesta (ver Bibliografía)

6. ¿Qué cálculos emplea en los análisis que realiza?

- % Perdida por ignicion
- Humedad
- Dureza
- Factor Gravimetrico FG
- Entre otros (Ver Anexo No 9)

7. Que temas o métodos sugeriría usted que se incorporara o

Profundizara en el Programa de Análisis Químico Cuantitativo que se Imparte en la Facultad de Química y Farmacia de la Universidad de El Salvador.

Métodos Electroanalíticos como pHmetria y Conductimetria, y técnicas recientes bien fundamentadas sobre análisis clásico cuantitativo como son las titulaciones volumétricas.

### **5.3 NECESIDADES DE ACUERDO AL DIAGNOSTICO REALIZADO**

La encuesta realizada nos dio la pauta para ver que, las exigencias de las industrias de interés Químico Farmacéutico es grande y el programa actual debe de tener un refuerzo amplio, para que los profesionales puedan cumplir con dichas exigencias, por esta razón con lo datos obtenidos a partir de la encuesta se realizo un diagnostico comparando con el programa actual de Química Analítica Cuantitativa y los temas del resultado del diagnostico que deberían reforzar el programa son detallados a continuación.

#### **INTRODUCCIÓN A LA QUÍMICA ANALÍTICA CUANTITATIVA**

- Clasificación de Los Métodos de Análisis Químico Cuantitativo, Generalidades
- Etapas Del Análisis Químico Cuantitativo
- Elección del Método
  
- Fiabilidad De Los Datos Obtenidos, Precisión, Exactitud
  
- Errores en El Análisis
  
- Muestreo, Tipos de Muestreo
- Proceso del Análisis
- Seguridad en El Laboratorio
- Las Viñetas De Los Reactivos
- Los Símbolos de Peligrosidad
- Estándares

## ANÁLISIS GRAVIMÉTRICO

- Fundamento y concepto de Métodos Gravimétricos
- Clasificación de los Métodos Gravimétricos: Método por volatilización o Desprendimiento, Método por Precipitación
- Proceso del Análisis Gravimétricos
- Factores que afectan a solubilidad de los precipitados

## VOLUMÉTRIA DE NEUTRALIZACIÓN

- Conceptos teóricos de Ácidos y Bases dependiendo de su estructura y reacciones que presentan
- Peso Equivalente de Neutralización
- Clasificación de los Estándares utilizados en la Neutralización
- Clasificación de las valoraciones de Neutralización
- Clasificación de Valoraciones Ácido-Base en medio acuoso

## VALORACIONES ACIDO-BASE EN MEDIO ACUOSO

- Concepto de equilibrio Acido-Base
- Calculo de pH
- Soluciones reguladoras

- Curvas de valoración
- Localización del punto final
- Indicadores Acido-Base: Concepto, Rango de viraje

## VALORACIONES ACIDO-BASE EN MEDIO NO ACUOSO

Razones para elegir un disolvente No acuoso

- Teoría Acido y Base según Bronsted Lowry
- Clasificación de los disolventes:

Solventes anfiproticos, solventes Inertes o Aproticos

- Efecto del solvente No acuoso durante la Reacción:

Efecto Nivelador de los solventes, Efecto Diferenciador de los solventes

- Constante de Autoprotolisis
- Constante Dieléctrica
- Aplicaciones

## VALORACIONES CON FORMACIÓN DE PRECIPITADOS

- Solubilidad y factores que lo afectan
- Diferentes clases de Indicadores para las titulaciones Argentométricas
- Curva de valoración
- Detección visual del punto final en Argentometría

## VALORACIONES CON FORMACIÓN DE COMPLEJOS

- Teoría Acido-Base según Lewis

- Concepto de equilibrio de formación de Complejos y Generalidades
- Condicionalidad
- Indicadores Métalocrómicos
- Valoraciones con EDTA
- Efecto de la Hidrólisis
- Enmascaramiento
- Importancia del pH en las valoraciones Complejométricas
- Curvas de valoración

## VALORACIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

- Teoría Redox
  - Concepto y Generalidades
  - Concepto de equilibrio Oxido-Reducción
  - Ecuación de Nernst
  - Determinación del punto final
  - Indicadores Redox. Características
  - Detección del potencial en el punto final de las valoraciones.
  - Agentes Reductores
  - Agentes Oxidantes
- Diferencia entre el Análisis Gravimétrico y Volumétrico; Ventajas de los Métodos Volumétricos



**Cuadro No.1. Programa de estudio de la asignatura de Química Analítica  
Cuantitativa actual de la facultad de Química y Farmacia  
frente a las necesidades de acuerdo al diagnostico realizado**

Programa de Química Analítica II actual	Necesidades de acuerdo al diagnostico realizado.
<b>INTRODUCCIÓN A LA QUÍMICA ANALÍTICA CUANTITATIVA</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>-División de la Química Analítica</li> <li>-Análisis Gravimétrico</li> <li>-Análisis volumétrico</li> <li>-Expresión de las diferentes concentraciones de las soluciones</li> <li>-Patrones primarios</li> <li>-Instrumentos de medición: Buretas, Pipetas, Frasco volumétrico</li> <li>-Limpieza del material volumétrico</li> <li>-Cuaderno de laboratorio</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Conceptos</li> <li>-Clasificación de Los Métodos de Análisis Químico Cuantitativo, Generalidades</li> <li>-Etapas Del Análisis Químico Cuantitativo</li> <li>-Elección del Método</li>   <li>-Fiabilidad De Los Datos Obtenidos, Precisión, Exactitud</li>   <li>-Errores en El Análisis</li>   <li>-Muestreo, Tipos de Muestreo</li> <li>-Proceso del Análisis</li> <li>-Material a Utilizar</li> <li>-Seguridad en El Laboratorio</li> <li>-Las Viñetas De Los Reactivos</li> <li>-Los Símbolos de Peligrosidad</li> <li>-Estándares</li> </ul>
<b>ANÁLISIS GRAVIMÉTRICO</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>-Introducción</li> <li>-Formación de precipitados</li> <li>-Contaminación de los precipitados</li> <li>-Envejecimiento, secado e ignición</li> <li>-Aplicaciones del Análisis Gravimétrico</li> <li>-Cálculos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Fundamento y concepto de Métodos Gravimétricos</li> <li>-Clasificación de los Métodos Gravimétricos: Método por volatilización o Desprendimiento, Método por Precipitación</li> <li>-Proceso del Análisis Gravimétricos: Formación del Precipitado, Digestión, Separación del Precipitado, Lavado, Calcinación y Pesada, Cálculos</li> <li>-Factores que afectan a solubilidad de los precipitados</li> </ul>
<b>VOLUMÉTRIA DE NEUTRALIZACIÓN</b>	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Generalidades</li> <li>-Conceptos teóricos de Ácidos y Bases dependiendo de su estructura reacciones que presentan</li> <li>- Peso Equivalente de Neutralización</li> <li>-Clasificación de los Estándares utilizados en Neutralización</li> <li>- Clasificación de las valoraciones de Neutralización</li> </ul>

	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Clasificación de Valoraciones Ácido-Base</li> <li>-Generalidades</li> <li>-Conceptos teóricos de Ácidos y Bases dependiendo de su estructura reacciones que presentan</li> <li>- Peso Equivalente de Neutralización</li> <li>-Clasificación de los Estándares utilizados en medio acuoso</li> <li>-Aplicaciones</li> </ul>
<b>VALORACIONES ACIDO-BASE EN MEDIO ACUOSO</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>-Introducción</li> <li>-Estándares primarios y secundarios</li> <li>-Indicadores ácido-base</li> <li>-Curvas de Valoración: ácido fuerte-base fuerte, ácido débil-base fuerte, ácido fuerte-base débil, ácido débil-base débil.</li> <li>-Cálculos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Concepto de equilibrio Acido-Base</li> <li>-Calculo de pH</li> <li>-Soluciones reguladoras</li> <li>-Curvas de valoración: Valoraciones de un Ácido fuerte frente a Base fuerte, Valoraciones de un Ácido débil frente a Base fuerte, Valoraciones de una Base débil frente a Ácido fuerte, Valoraciones de Base débil frente a Ácido débil</li> <li>-Localización del punto final</li> <li>-Indicadores Acido-Base: Concepto, Rango de viraje</li> </ul>
<b>VALORACIONES ÁCIDO-BASE EN MEDIO NO ACUOSO</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>-Introducción</li> <li>-Valorantes</li> <li>-Estándares</li> <li>-Solventes adecuados</li> <li>-Tipo de valoraciones</li> <li>-Aplicaciones</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Introducción</li> <li>-Razones para elegir un disolvente No acuoso</li> <li>-Teoría Acido y Base según Bronsted Lowry</li> <li>-Clasificación de los disolventes: solventes anfiproticos, solventes Inertes o Aproticos</li> <li>-Efecto del solvente No acuoso durante la Reacción: Efecto Nivelador de los solventes, Efecto Diferenciador de los solventes</li> <li>-Constante de Autoprotolisis</li> <li>-Constante Dieléctrica</li> <li>-Aplicaciones</li> </ul>
<b>VALORACIONES CON FORMACIÓN DE PRECIPITADOS</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>-Curvas de valoración</li> <li>-Determinación de Cloruros, Bromuros y Yoduro con Nitrato de Plata</li> <li>-Método de Morh, Fajans y Volhard</li> <li>-Cálculos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Generalidades, Fundamento (Argentometría)</li> <li>-Solubilidad y factores que lo afectan</li> <li>-Diferentes clases de Indicadores para las titulaciones Argentométricas</li> <li>-Curva de valoración</li> <li>-Detección visual del punto final en Argentometría</li> <li>-Método de Mohr</li> <li>-Método de Volhard</li> <li>-Método de Fajans</li> <li>-Aplicaciones</li> </ul>

<b>VALORACIONES CON FORMACIÓN DE COMPLEJOS</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>-Introducción</li> <li>-Indicadores</li> <li>-Valoración directa e indirecta</li> <li>-Curvas de valoración</li> <li>-Aplicaciones</li> <li>-Cálculos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Teoría Acido-Base según Lewis</li> <li>-Concepto de equilibrio de formación de Complejos y Generalidades</li> <li>-Condicionalidad</li> <li>-Indicadores Metalocrómicos</li> <li>-Valoraciones con EDTA</li> <li>-Efecto de la Hidrólisis</li> <li>-Enmascaramiento</li> <li>-Importancia del pH en las valoraciones Complejométricas</li> <li>-Curvas de valoración</li> <li>-Aplicaciones; Dureza del agua</li> </ul>
<b>VALORACIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>-Introducción</li> <li>-Estándares primarios</li> <li>-Indicadores Redox</li> <li>-Curvas de Valoración</li> <li>-aplicaciones: Yodometria, Yodimetria, Permanganometria, Dicromatometria, Diazoación</li> <li>-Cálculos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Teoría Redox</li> <li>-Concepto y Generalidades</li> <li>-Concepto de equilibrio Oxido-Reducción</li> <li>-Ecuación de Nernst</li> <li>-Determinación del punto final</li> <li>-Indicadores Redox. Características</li> <li>-Detección del potencial en el punto final de las valoraciones.</li> <li>-Agentes Reductores</li> <li>-Agentes Oxidantes</li> <li>-Permanganometria</li> <li>-Cerimetria</li> <li>-Dicromatometria</li> <li>-Iodometria</li> <li>-Iodimetria</li> <li>-Aplicaciones</li> <li>-Diferencia entre el Análisis Gravimetrico y Volumétrico; Ventajas de los Métodos Volumétricos</li> </ul>
<b>MÉTODOS ELECTROANALÍTICOS</b>	
<ul style="list-style-type: none"> <li>-Introducción a los métodos electroanalíticos</li> <li>-Potenciometría: Valoraciones Potenciométrica, Equipo, Aplicaciones, Cálculos</li> <li>-Conductivimetria: Metodología de la medición, Equipo, Aplicaciones, Cálculos.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Introducción</li> <li>-Potenciometría: Conceptos. Electroodos de Referencia Electroodos Indicadores</li> <li>-Conductometría: Conductimétrica Directa.</li> </ul>

**CAPITULO VI**

**DESARROLLO DE LA PROPUESTA DE ACTUALIZACIÓN DEL**

**PROGRAMA DE ANÁLISIS QUÍMICO CUANTITATIVO.**

## **6. 0 Desarrollo de la propuesta de actualización del programa de Análisis Químico Cuantitativo.**

### **6.1 UNIDAD I: INTRODUCCIÓN AL ANÁLISIS QUÍMICO CUANTITATIVO**

#### **OBJETIVO GENERAL:**

Introducir al estudiante en los métodos y técnicas utilizados en el Análisis Químico Cuantitativo.

#### **OBJETIVOS ESPECIFICOS:**

- Dar a conocer a los estudiantes los principios básicos de seguridad en el Laboratorio.
- Conocer los tipos de errores que se pueden dar en el Análisis Químico Cuantitativo.
- Interpretar las consideraciones que se deben tomar para el tratamiento de una muestra.

#### **6.1.1 Conceptos <sup>(10)</sup>**

**La Química Analítica** puede definirse como la ciencia que desarrolla y mejora métodos e instrumentos para obtener información sobre la composición y naturaleza química de la materia. La Química Analítica se considera como la ciencia de la caracterización o del reconocimiento de las sustancias químicas, ya

que sirve para conocer cuando esta presente una sustancia y determinar la cantidad de estas sustancias presentes en una muestra.

Dentro de la Química Analítica se incluye el **Análisis Químico** que es el conjunto de técnicas operativas útiles, aplica los métodos de análisis para resolver problemas relativos a la composición y naturaleza química de la materia.

Se considera una ciencia central, ya que es una herramienta esencial en todos los campos de la ciencia, que desarrolla y mejora métodos para obtener información sobre el contenido y naturaleza química de las sustancias.

Los ámbitos de aplicación del Análisis Químico son muy variados, en la industria destaca el control de calidad de materias primas y productos acabados; en el comercio los laboratorios certificados de análisis aseguran las especificaciones de calidad de las mercancías; en el campo médico los análisis clínicos facilitan el diagnóstico de enfermedades.

### **6.1.2. Clasificación de Los Métodos de Análisis Químico Cuantitativo, Generalidades** <sup>(10)</sup>

Análisis Cuantitativo: comprende la determinación de las cantidades relativas o absolutas de uno o varios elementos químicos presentes en una muestra.

Los métodos que emplea el Análisis Químico Cuantitativo pueden ser:

- Métodos Químicos (se basan en reacciones químicas) o clásicos:

- Análisis Volumétrico

- Análisis Gravimétrico

- Métodos Físicoquímicos (se basan en interacciones físicas) o instrumentales:

- Métodos Espectrofotométricos

- Métodos Electroanalíticos

- Métodos Cromatográficos

El estudio de los métodos químicos está basado en el equilibrio químico, que son los siguientes tipos:

1. Equilibrio Ácido-Base
2. Equilibrio de Solubilidad
3. Equilibrio de Precipitación
4. Equilibrio de Complejos
5. Equilibrio de Redox

Las dos técnicas analíticas que utilizan mayormente reacciones iónicas son el análisis volumétrico y el análisis gravimétrico. Estos procedimientos, que se

reúnen a veces bajo la denominación general de análisis químico clásico, se emplean extensamente, tanto para el análisis de rutina como para el contraste o calibrado de los procedimientos instrumentales.

Constituyen un desarrollo más reciente del análisis químico los métodos basados en la medición de la velocidad de las reacciones en solución. Estos métodos cinéticos marcan un cambio importante de la filosofía del análisis, puesto que las generaciones anteriores de analistas consideraban que solo tenían valor analítico los sistemas en equilibrio, y descartaban la posibilidad de que los procesos lentos pudieran ser base de nuevos procedimientos gravimétricos.

Los métodos volumétricos de análisis se basan en la medición exacta del volumen de una solución de composición conocida necesario para reaccionar cuantitativamente con la especie problema. En estos métodos, se procura que el reactivo valorante reaccione de modo selectivo, para que sean innecesarios los procedimientos previos de separación.

Los procedimientos volumétricos se suelen subdividir según el tipo de reacción química en que se basan. Existen, por lo tanto cuatro categorías principales: volumétricas de neutralización, de formación de complejos, de oxidación-reducción y de precipitación.

Al extenderse el uso de los disolventes distintos del agua, se ha introducido otra nueva categoría: la de las volumetrías en medio no acuoso. En todos los tipos del



análisis volumétrico, las reacciones tienen que satisfacer un cierto número de condiciones generales, las más importantes de las cuales son: <sup>(11)</sup>

-La reacción entre las dos especies tiene que transcurrir hasta completarse con una velocidad extremadamente grande.

-La reacción debe ser estequiométrica; esto es, la naturaleza de los productos tiene que ser definida y conocida con precisión, y no debe sufrir alteración si se cambian las condiciones experimentales.

-Tiene que existir un medio para detectar el momento en que se alcanza la posición de reacción completa: esto es, debe disponerse de un indicador que permita la detección del punto final de la valoración.

-Tiene que ser posible determinar con certeza la concentración exacta de la solución valorante. Con este objetivo, hay que disponer de sustancias químicas patrón o de productos patrón.

Para detectar el punto de equivalencia, es necesario disponer de alguna técnica instrumental cuya respuesta varíe bruscamente al producirse dicha variación de concentración o también, el punto de equivalencia se puede observar adicionando al sistema reaccionante una especie química (llamada indicador) que responda al cambio rápido de concentración mencionado, modificando alguna de sus propiedades físicas perceptibles, por ejemplo, el color, la solubilidad, la fluorescencia, etc.

En algunos sistemas, la reacción da lugar a una serie de productos, y la proporción relativa de cada uno de estos varía con las condiciones experimentales.

Aparte de las consideraciones sobre la perturbación de la estequiometría del proceso, los equilibrios concurrentes pueden dar lugar a una disminución del cambio de concentración que se produce en el punto de equivalencia. Muchas veces, esta disminución da lugar a puntos finales indefinidos, erróneos o falsos. En otros casos, en que el efecto de concurrencia no es tan marcado, su influencia se limita a restringir el número de indicadores utilizables.

Es preferible proceder siempre a la confirmación experimental de la aptitud del sistema indicador para detectar exactamente el punto de equivalencia de una volumetría, la cual se hace analizando una serie de sustancias patrón. Los patrones. Por lo tanto, desempeñan dos papeles: permiten la concentración del reactivo valorante y facilitan la evaluación de los diferentes métodos de detección del punto final. En principio, la volumetría es probablemente la técnica analítica más simple y, a pesar del presente incremento del interés hacia los métodos instrumentales, todavía se sigue utilizando extensamente.

### **6.1.3. Etapas del Análisis Químico Cuantitativo** (19,20)

La Química Analítica alcanza sus objetivos mediante una metodología que se fundamenta en la aplicación del método científico. Desde un punto de vista

formal, esta metodología es común a todas las ciencias experimentales y sigue el proceso mostrado en la figura:

### Metodología del Análisis Químico

Particular de la Química Analítica es la metodología del Análisis Químico, que puede resumirse en un proceso analítico general consistente en un conjunto de procedimientos realizados para solucionar un determinado problema analítico.

En la figura se esquematiza este proceso:

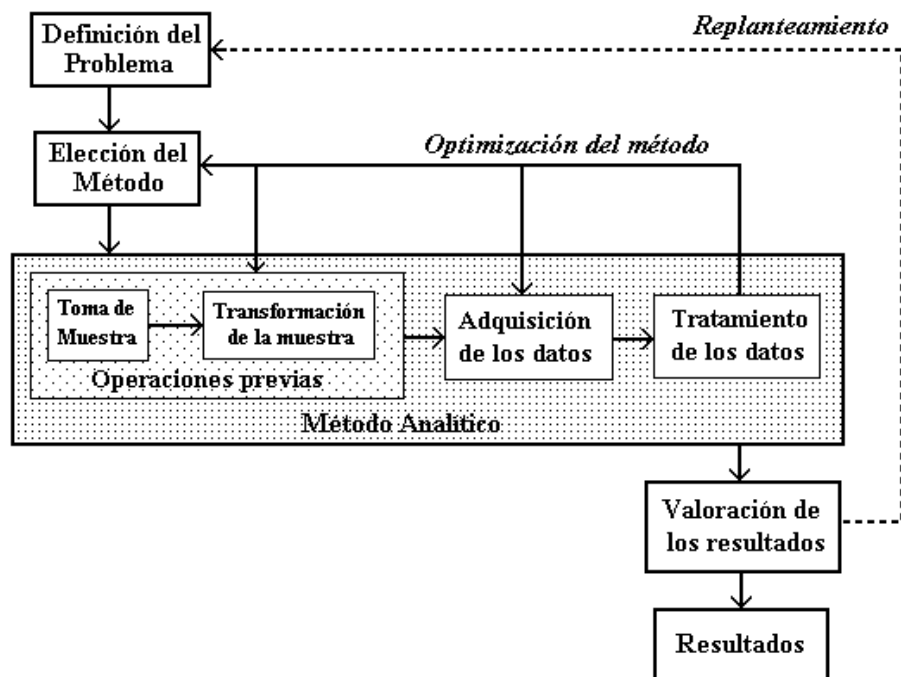


Figura No 1. Metodología del Análisis Químico

La **definición del problema** es la primera etapa, en ella se plantea el tipo de análisis que se necesita y la escala de trabajo. Tras ello, debe realizarse la

**elección del método** analítico, aspecto clave para una resolución adecuada del problema.

Una vez elegido el método, se procede a su ejecución. Posteriormente, se pasa a **evaluar los resultados obtenidos** para establecer si el problema ha sido resuelto de forma satisfactoria. Si no es así, se debería reiniciar el proceso analítico y replantear el problema.

El desarrollo práctico del método analítico consta de tres etapas:

1. Las **operaciones previas** o preliminares, pueden descomponerse en dos sub etapas. En la primera, se realiza una *toma de muestra* representativa del material a analizar. En la segunda, se lleva a cabo una *transformación de la muestra* o parte de la misma, de forma que la especie o especies químicas de interés pasen a una forma medible inequívocamente.

Esta transformación, de ser necesaria, podría requerir etapas de separación de sustancias interferentes y etapas de reacción química que hagan más sensible y específica la medición de la señal debida al analito.

2. En la etapa de **adquisición de datos** tiene cada vez más importancia la instrumentación analítica. El proceso de medida instrumental básico puede

separarse en tres etapas: la generación de un flujo de energía, la interacción de este flujo con la muestra y la medición y procesado de la señal procedente de la muestra.

3. Por último, la etapa de **tratamiento de datos** consiste en el procesado matemático de los datos para obtener unos resultados que den el valor más probable de la información buscada, así como la incertidumbre que la acompaña.

#### **6.1.4. Elección del Método** (12,13)

Una vez definido el problema analítico y observadas las restricciones impuestas por el ambiente, hay que iniciar ya la elección de los métodos provisionales. Este proceso de elección resulta simplificado en gran medida si se hace uso razonable de los datos tabulados de que se dispone.

El químico o el científico se encuentran frecuentemente con diversos métodos para escoger a la hora de realizar un análisis, y el éxito o el fracaso dependen de esta elección, en la cual influyen numerosos factores:

- Velocidad de la reacción
- Composición de la muestra
- Exactitud
- Equipo apropiado
- Numero de análisis

- Cantidad de muestra
- Concentración del analito

### **6.1.5. Fiabilidad de Los Datos Obtenidos, Precisión y Exactitud**

**Precisión** se refiere al acercamiento del conjunto de valores obtenidos de mediciones idénticas de una magnitud.

El termino precisión se usa para describir la reproductibilidad de los resultados. Puede definirse como la concordancia entre los valores numéricos de dos o más mediciones que se han obtenido de idéntica forma. Existen varios métodos para evaluar la precisión de los datos.

-Métodos absolutos para expresar la precisión: Un método común para expresarla es la desviación respecto a la media ( $x_1 - \bar{x}$ ) y consiste, simplemente, en la diferencia numerica, sin tener en cuenta el signo, entre un valor experimental y la media de la serie (a veces es la desviación respecto a la mediana).

El intervalo o recorrido ( $w$ ) en una serie de datos es también una medida de la precisión, y es simplemente la diferencia numérica entre el resultado mayor y el menor.

-Métodos relativos para expresar la precisión. Hasta aquí hemos expresado la precisión en términos absolutos. Frecuentemente es más conveniente indicar la desviación relativa respecto a la media (o mediana) en términos de tanto por mil o porcentaje.

**Exactitud** se refiere a que tan cerca del valor real se encuentra el valor medido.

El término exactitud indica la proximidad de una medida a su valor aceptado y se expresa en términos de error. Cabe destacar la diferencia fundamental que existe entre exactitud y precisión. Exactitud supone una comparación con un valor verdadero o aceptado como tal, mientras que la precisión indica la concordancia entre las medidas que han sido realizadas de la misma forma.

El error absoluto,  $E$ , de una medida es la diferencia entre el valor observado  $x_i$  y el valor aceptado  $x_t$ :

$$E = x_i - x_t$$

En contraste con la precisión donde el único interés es una diferencia numérica, el signo asociado con el error es tan importante como el mismo valor numérico, porque el químico necesita conocer si el efecto del error ha provocado un aumento o disminución del resultado (o resultados).

Cuando expresamos la exactitud de un resultado se expresa mediante el error absoluto que es la diferencia entre el valor experimental y el valor verdadero

Precisión y exactitud de los datos experimentales:

La precisión de una medida se determina fácilmente repitiendo los experimentos en las mismas condiciones. No puede decirse lo mismo para la exactitud ya que para ello se requiere conocer el valor verdadero, es decir, la misma información que desea obtener. Es tentador atribuir una relación directa entre exactitud y precisión.

#### **6.1.6. Errores en el Análisis** <sup>(21)</sup>

Los errores experimentales pueden clasificarse en:

-Sistemáticos

-Aleatorios

#### **ERROR SISTEMÁTICO:**

Un Error Sistemático, que también se denomina error determinado, se puede detectar y corregir. Un error sistemático es aquel que se produce de igual modo en todas las mediciones que se realizan de una magnitud.

El ERROR SISTEMÁTICO se caracteriza por tener siempre el mismo signo y módulo o dirección en una serie de mediciones y afecta directamente a la EXACTITUD de la medición.

Puede estar originado en un defecto del instrumento, en una particularidad del operador o del proceso de medición, etc. Por lo que se pueden clasificar en:



errores de muestreo, errores de método, errores de medida y errores personales.

También el material volumétrico, tal como pipetas, matraces, micro pipetas, son susceptibles de introducir serios errores sistemáticos si no están bien calibradas. Se contraponen al concepto de error aleatorio.

Un ejemplo de error aleatorio podría ser el uso de medidor de pH estandarizado incorrectamente. Supongamos que se cree que el pH de la solución reguladora (buffer) utilizada para estandarizar el equipo es de 7.00 cuando en realidad su valor es de 7.08. Independientemente de que el equipo este funcionando de manera correcta, todas las lecturas de pH serán demasiado bajas en 0.08 de unidad. Cuando la lectura se  $\text{pH} = 5.6$ , el pH real de la muestra será de  $5.68$ . Este es un ejemplo simple de error sistemático. Siempre afecta en el mismo sentido y puede detectarse, en este caso utilizando otra solución reguladora de pH conocido para comprobar el buen funcionamiento del equipo.

La única manera de detectar los errores sistemáticos y corregirlos es comparar nuestras mediciones con otros métodos alternativos y realizar un análisis crítico y cuidadoso del procedimiento empleado.

También es aconsejable intercalar en el proceso de medición patrones confiables que permitan calibrar el instrumento durante la medición.

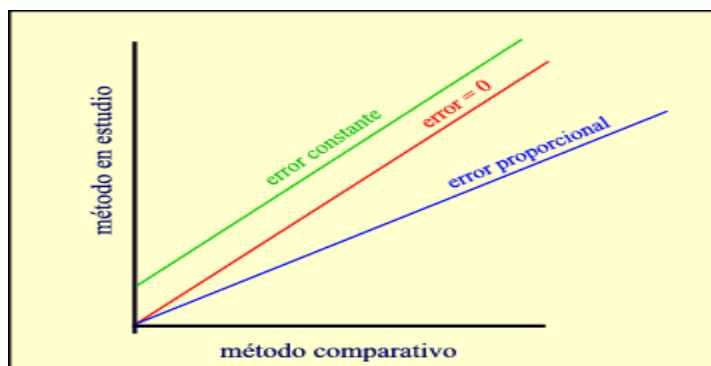
Existen diversos tipos de errores sistemáticos los cuales son:

**1. El Error sistemático constante** es el tipo de error que tiene siempre la misma dirección y magnitud, aun cuando cambia la concentración de la variable analítica. Los factores que contribuyen al error sistemático constante son independientes de la concentración de la variable analítica, ya que este tipo de error es una magnitud constante en todo el intervalo de concentraciones de la variable. Este tipo de error puede ser causado por una sustancia interferente, corrimiento de longitud de onda, etc. El error puede ser bajo o elevado es decir positivo o negativo.

**2. El Error sistemático proporcional** es el error que se halla siempre en la misma dirección y cuya magnitud es un porcentaje de la concentración de la variable analítica que se mide.

El **error sistemático proporcional** puede deberse a un cambio en la concentración del testigo para un método en particular.

El error sistemático indica un error elevado o bajo. Si el error es bajo o elevado por la misma cantidad, independientemente de la concentración, se denomina error sistemático constante. Si el error es bajo o elevado por una cantidad proporcional a la concentración de la variable analítica, se denomina error sistemático proporcional.



**Figura No 2. Método comparativo de los diferentes errores en el análisis**

### **3. Error Aleatorio**

El error aleatorio también se denomina error indeterminado. Se debe a las limitaciones naturales para realizar mediciones físicas. Un tipo de error aleatorio es el que se comete al leer una escala.

#### **6.1.7. Muestreo <sup>(29)</sup>**

Toma de muestra:

El muestreo o toma de muestras tiene como objetivo la selección de una o varias porciones o alícuotas del material a ensayar, como primera parte de un procedimiento analítico. Por lo tanto el método de muestreo y la preparación de la muestra están íntimamente relacionados con el procedimiento analítico a realizar.

Plan de Muestreo:

Definimos como plan de muestreo a la estrategia a seguir para garantizar que los resultados obtenidos reflejen la realidad del material analizado.

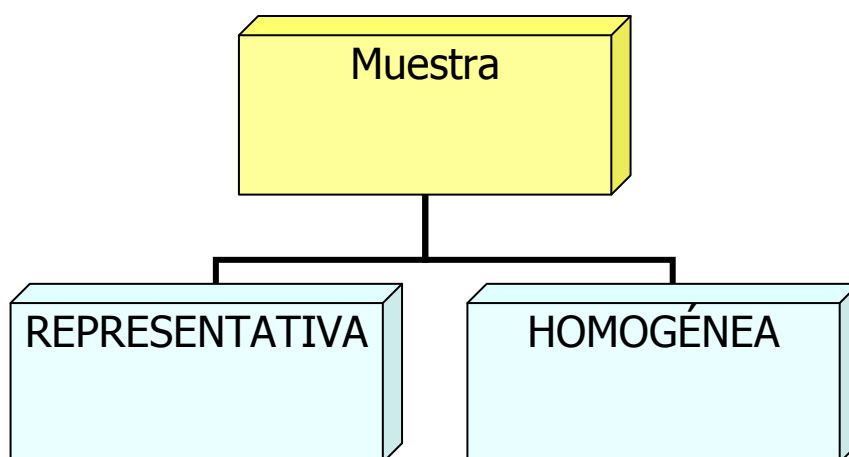
Debemos distinguir entre dos tipos:

- Materiales que vienen en pilas con contenidos sin subdivisiones o unidades.
- Materiales que se encuentran en lotes que pueden ser especificados como unidades de muestreo.

La muestra debe cumplir con ciertos requisitos:

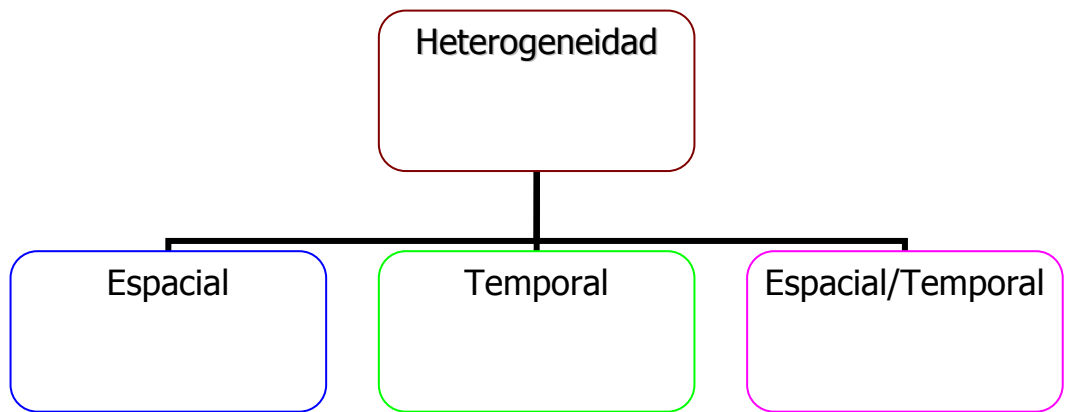
- Una muestra adecuada debe ser representativa del material a analizar.
- La muestra a analizar debe ser homogénea, lo que significa que debe ser igual en todas sus partes. Sin estas condiciones el muestreo no es adecuado.

En la medida que se logra que las muestras sean homogéneas y representativas el error de muestreo se reduce.



**Figura No 3. División de la muestra**

La problemática principal del muestreo se origina en la heterogeneidad del material a analizar: lo que ocurre es que la heterogeneidad siempre existe y podemos considerarla como espacial, temporal o ambas.



**Figura No 4. División de la muestra heterogena.**

**-Espacial:** significa que el material es diferente en extensión, profundidad, etc. Ej: una lámina de acero, una pila de un mineral extraído de una mina o un contenedor colmado de cereales.

**-Temporal:** el material presenta cambios a lo largo del tiempo. Pueden ser continuos o discontinuos. Ej: el incremento de una especie en particular en un reactor industrial o cambios accidentales que se producen en el tiempo, son ejemplos de cambios continuos.

Tabletas farmacéuticas en una cinta de producción/embalaje es un ejemplo de cambios discontinuos.

**-Espacial/Temporal:** es cuando el material varía simultáneamente en espacio y tiempo. Ej: un río cambia desde su nacimiento hasta su desembocadura y además en las distintas épocas del año.

**Tipos de muestreo:**

-Muestreo al azar: consiste en un procedimiento de muestreo para el análisis de materiales que se presentan como unidades uniformes, por ejemplo pastillas, botellas de agua mineral, etc. Las unidades para el análisis son escogidas totalmente al azar.

-Muestreo regular: se eligen al azar un número determinado de unidades a analizar del total, donde cada una tiene la misma probabilidad de ser elegida.

-Muestreo estratificado: se eligen dentro de las unidades de muestreo, estratos o subdivisiones del total y se toman aleatoriamente las unidades a analizar.

-Muestreo intuitivo: se selecciona por decisión personal la porción del material a analizar, por ejemplo debido a un cambio textural o cromático de la sustancia a analizar, o cuando se observa alguna alteración puntual en un proceso productivo, etc.

-Muestreo estadístico: la selección se basa en reglas estadísticas. Se calcula el número mínimo de muestras suponiendo distribución gaussiana de la composición del material.

-Muestreo dirigido: el problema analítico exige un tipo específico de información, por ejemplo el análisis de trazas de metales en las partículas en suspensión en un agua natural.

-Muestreo de protocolo: cuando se debe seguir un procedimiento de muestreo detallado en una norma, método estándar, publicación oficial, etc.

### **Tipos de Muestras:**

-Muestras aleatorias: Son aquellas resultan de un muestreo regular al azar.

-Muestras representativas: Son aquellas que resultan de un plan de muestreo estadístico.

-Muestras selectivas: Son aquellas que resultan de un muestreo dirigido.

-Muestra estratificadas: Son aquellas que resultan del muestreo al azar estratificado.

### **Toma de muestras que se encuentran en gran cantidad:**

-La masa a muestrear depende críticamente del tamaño de las partículas, la heterogeneidad y el nivel de precisión exigido.

-On-line: Se debe realizar a intervalos regulares y con un método fijo. Se analiza cada una por separado y se calcula el valor promedio.

-Pila cónica: Se utiliza el método de conificación y división en cuartos.

Se toma la muestra de cada cuarto de la pila, norte, sur, este y oeste, se trituran y se forma con ella una pila cónica mas pequeña, se aplanan y se divide en cuartos iguales, se eligen al azar dos cuartos opuestos y se mezclan, trituran y se forma otra pila. Se repite el procedimiento hasta obtener el tamaño de muestra necesario para las réplicas del análisis de laboratorio.

Cuando el material es sólido, se somete a tratamientos de trituración y pulverización y/o molienda hasta llegar a obtener polvos completamente mezclados.

Es importante que contengan un gran número de partículas para minimizar la variación del contenido de las muestras individuales, de esta manera la muestra es más representativa del material original.

#### **Almacenamiento de muestras:**

Los requisitos para un adecuado almacenamiento son:

- Envase adecuado
- Etiquetado correcto
- Condiciones adecuadas de temperatura y humedad

La muestra esta sometida a los siguientes riesgos:

- Deshidratación
- Hidratación
- Oxidación



-Evaporación

-Contaminación

### **Preparación y tratamiento de la muestra**

Son escasos los problemas que se resuelven sin necesidad de tratamiento de la muestra. Lo habitual, es que la muestra necesite algún tipo de tratamiento, con el fin de:

-Preparar la muestra en la forma, tamaño y concentración adecuada del analito(s), más conforme al método (técnica) seleccionado

-Eliminar interferencias matriciales

Esto requiere que se deben tener en cuenta los cinco principios generales:

-La preparación de la muestra debe llevarse a cabo sin la pérdida de analito(s) (máxima recuperación).

-Se debe transformar el analito en la mejor forma química para el método de ensayo a utilizar.

-Se debe incluir, si es necesario, la eliminación de interferencias de la matriz (mayor selectividad).

-No se deben introducir nuevas interferencias (contaminación cruzada).

-Debe considerar la dilución o concentración del analito, de manera que esté dentro del intervalo de concentraciones óptimas del método seleccionado.

**Tipos de tratamiento de la muestra más frecuentes:**

- Disolución simple con disolventes o asistida (ultrasonidos)
- Digestión simple ácida, alcalina, oxidante, etc.
- Disgregación
- Extracción
- Vaporización

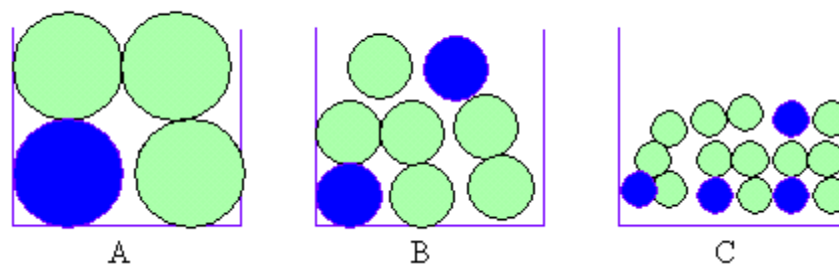
En todo Análisis Químico se debe tener presente que una buena muestra debe ser representativa y homogénea. El primer aspecto hace referencia al hecho de que la muestra en realidad debe contener las especies que se quieren conocer mediante el análisis; por ejemplo, si se trata de un análisis orientado a una prospección minera, se debe disponer de los criterios adecuados para que el área de donde se va obtener la muestra sea sectorizada adecuadamente con fin de que el volumen y el número de muestras sí permitan caracterizar la región estudiada. Otra instancia se contempla por ejemplo si se desea obtener información acerca de algún contaminante que se sospecha puede encontrarse en un ambiente particular.

Habría que decidir primero si lo que se desea es realizar un estimativo del nivel de ingreso a ese ambiente de una descarga puntual o si se prefiere determinar el nivel de exposición media en una jornada determinada de ese contaminante.

El segundo aspecto mencionado, está ligado al anterior pero enfatiza la necesidad de garantizar que cualquier porción de la muestra elegida para el

análisis produzca resultados idénticos. Dependiendo del tamaño del sustrato que produce la muestra se debe someter a un tratamiento previo de acondicionamiento para garantizar que el tamaño de las partículas sea el adecuado para que se garantice tal homogeneidad. Esta condición se logra fácilmente sin ningún tratamiento en muestras líquidas o gaseosas.

Considerando una muestra sólida, realicemos una representación gráfica muy simplificada de los efectos asociados con presentación de la muestra. Suponga que, como se indica en el diagrama No. 1, que se dispone tres porciones de un material que contiene 25% de la especie que se está indagando



**Figura No 5. Toma de muestras**

Las tres porciones representadas tienen la misma masa, digamos 16 unidades, suponga además que las densidades de la especie que se está indagando y de los demás materiales presentes en la muestra son iguales. Al tomar una muestra de, por ejemplo 4 unidades de masa de las tres porciones representadas antes, se tendrían los siguientes resultados:

Para la porción **A**, solo se tomaría una de las partículas, existiendo una alta probabilidad de que el resultado del análisis sea la ausencia de la especie por la cual se está indagando, o con una pequeña probabilidad, la conclusión sea que la totalidad del material corresponde exclusivamente a la especie indagada.


De la porción **B**, se tomarían dos partículas; en este caso hay también una alta probabilidad de que las dos partículas no sean de la especie buscada lo cual llevaría como en el caso anterior a la conclusión de la ausencia de ella. También como antes hay una pequeña probabilidad de que las dos partículas elegidas como muestra correspondan a la especie buscada y se llegaría a una conclusión errada como ya se dijo en el caso de porción A. Pero también existe la posibilidad de tomar una partícula de cada una de las dos representadas en este ejemplo y la conclusión sería que el material analizado tiene un 50% de la especie buscada. Tenga presente que ninguno de los posibles resultados que se encontrarían en las situaciones encontradas hasta ahora corresponden al contenido real del material bajo análisis.

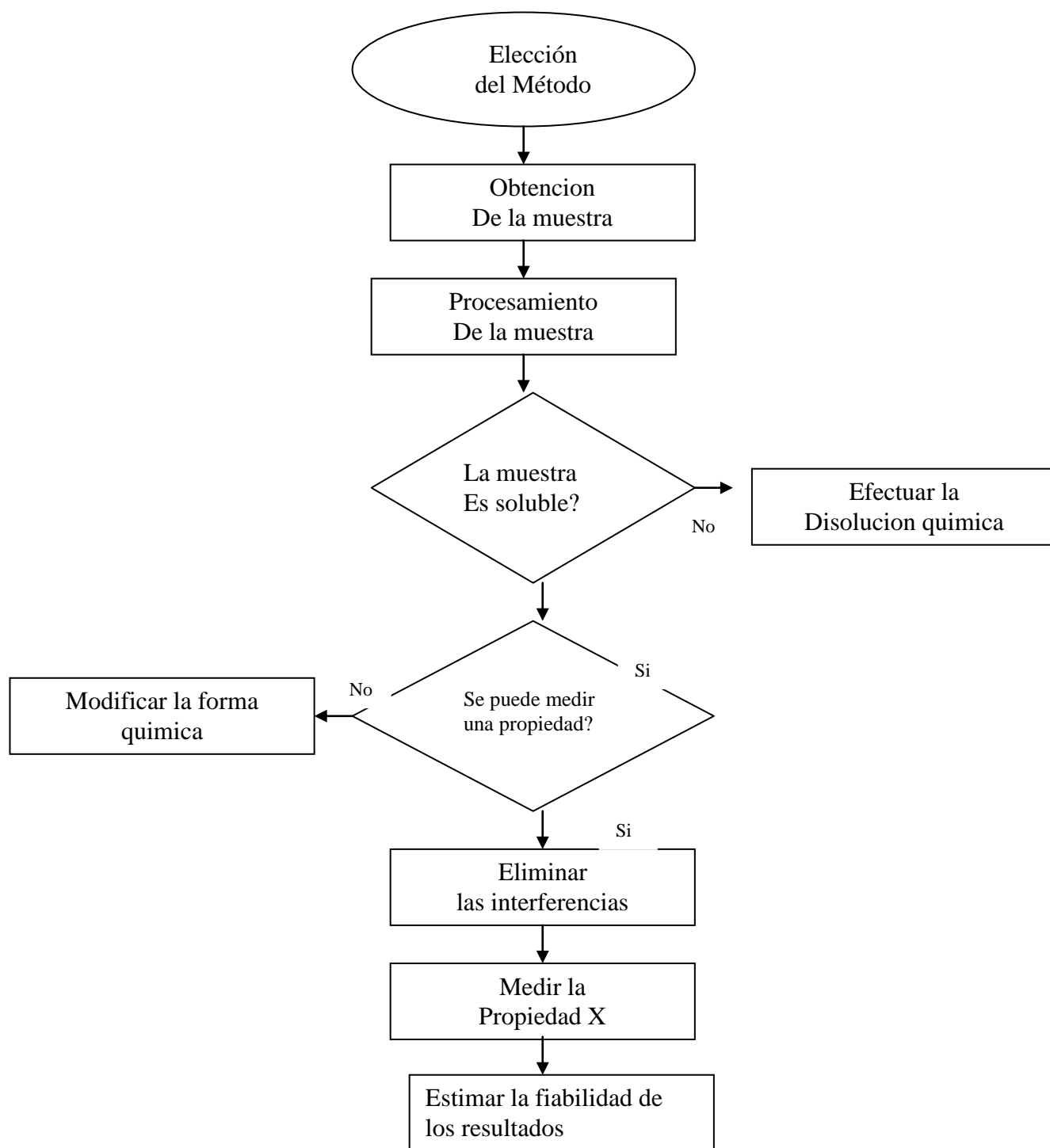
Con la porción **C**, se deben tomar cuatro partículas, además de las posibilidades planteadas en los casos anteriores, se encuentran aquí otras entre las cuales si está la que nos daría un resultado correcto del análisis de la especie buscada.

Hacer que las partículas de la porción de material del cual se va a tomar la muestra sean más pequeñas tiene el mismo efecto que realizar una mayor

cantidad de determinaciones individuales, con lo cual el resultado observado tiene una menor desviación y por lo tanto es más preciso, de manera que el resultado del análisis sea que el material corresponde exclusivamente al analito.

 Representa el analito

 Representa los demás componentes



**Figura No 6. Proceso del Análisis**

### 6.1.8 Material a Utilizar (26, 27,28)

#### PIPETA:

La **pipeta** es un instrumento **volumétrico** de laboratorio que permite medir alícuotas de líquido con bastante precisión. Suelen ser de **vidrio**. Está formado por un tubo transparente que termina en una de sus puntas de forma cónica, y tiene una graduación (una serie de marcas grabadas) indicando distintos volúmenes. Algunas son *de simple enrase*, es decir que se **enrasa** una vez en los *cero mililitros* o la medida que corresponda, y luego se deja vaciar completamente, mientras que otras, las denominadas *de doble enrase*, además deberán enrasarse al llegar a la última marca. La ventaja de estas últimas es que no pierden la precisión si se les rompe la punta cónica. Dependiendo de su volumen, las pipetas tienen un límite de error.

Límites de error en pipetas (ml)

Capacidad (hasta ml)	Límite de error
2	0,006
5	0,01
10	0,02
30	0,03

50	0,05
100	0,08
200	0,10

## METODOLOGIA DE USO

Como todo material debe estar limpio y seco antes de ser utilizado y es importante que mientras esté siendo usado con un reactivo o muestra dejarlo en el recipiente para evitar confundirlo con otro. Además, al ser un [material volumétrico](#) no se le debe someter a cambios bruscos ni a altas temperaturas.

### Paso 1

-Se introduce la pipeta (con la punta cónica para abajo) en el recipiente del cual se desea sacar un volumen determinado de muestra.

### Paso 2

-Se coloca una [propipeta](#) o una perita en la punta libre y se hace ascender el líquido por encima del aforo superior.



### Paso 3

-Rápidamente se gradúa con la propipeta o se saca la perilla colocando el dedo índice obturando la punta, para evitar que descienda.

### Paso 4

-Se disminuye leve y lentamente la presión ejercida por el dedo, hasta que el líquido comience a descender. Se vuelve a presionar cuando el menisco del líquido llegó a 0. Si el líquido descendió demasiado, se vuelve al paso 2.

### Paso 5

-Se traslada la pipeta al recipiente destino.

### Paso 6

-Se disminuye nuevamente la presión del dedo hasta llegar a la cantidad de mililitros necesarios.

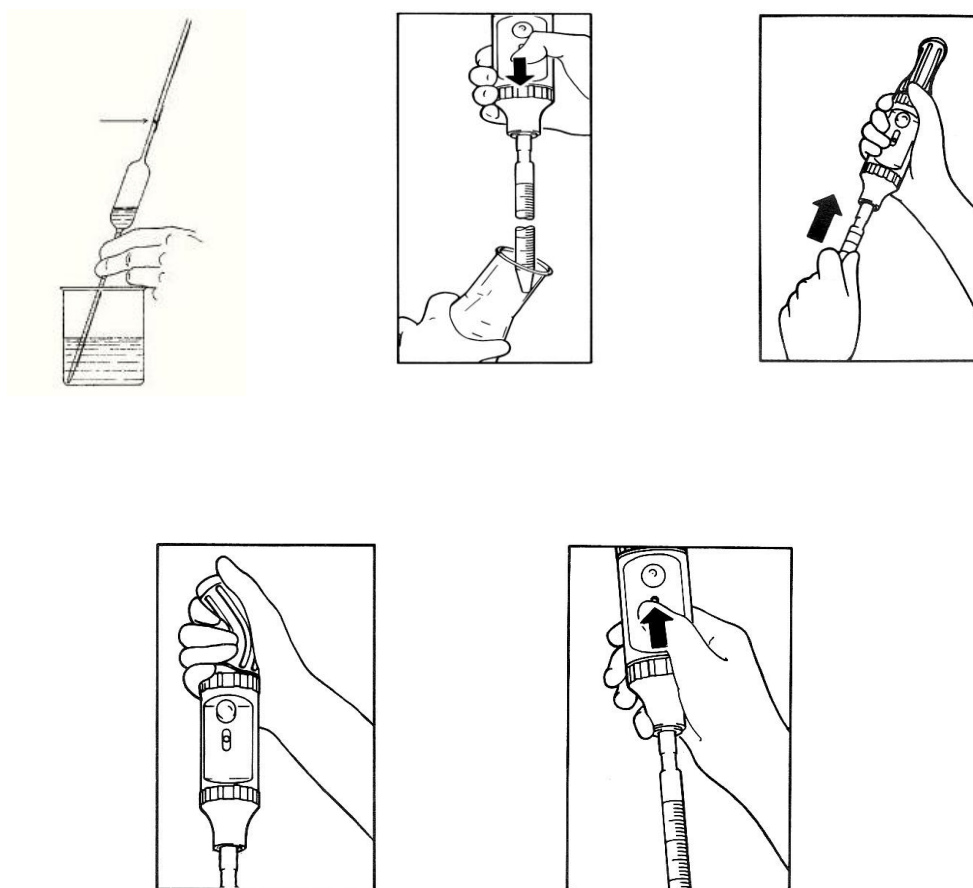
### Paso 7

-En el caso de las pipetas *de simple enrase*, para vaciarla completamente se saca el dedo completamente y se deja caer. Pero no se debe forzar la caída de las últimas gotas, sino que éstas deben quedar en la punta cónica de la pipeta.

### Paso 8

-La pipeta se afirma con el dedo índice.

-La pipeta es un instrumento que permite medir volúmenes.



**Figura No 7. Uso de Pipeta**

**BURETA:**

Las **buretas** son tubos largos, graduados, de diámetro interno uniforme, provistas de una llave en su parte inferior. Se usan para verter cantidades variables de líquido, y por ello están graduadas con pequeñas subdivisiones (dependiendo del volumen, de décimas de mililitro o menos). Su uso principal se da en **volumetrías**, debido a la necesidad de medir con precisión volúmenes de líquido variables.

Tolerancias	
V (ml)	Tolerancia (ml)
10	$\pm 0,02$
25	$\pm 0,03$
50	$\pm 0,05$

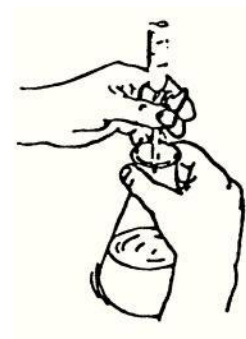
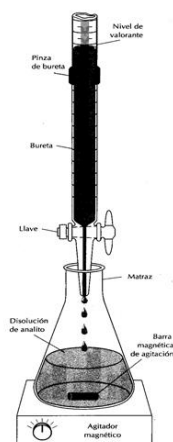
Las llaves están fabricadas con materiales como el vidrio, que es atacado por **bases**, y **teflón**, inerte, resistente y muy aconsejable para disolventes orgánicos. En el caso de usar llaves de vidrio, es necesario usar un lubricante para asegurar un buen cierre. Un tipo de llave más simple es la llave Bunsen, que consiste simplemente en situar una perla de vidrio firmemente sujeta dentro de

un tubo de goma. Al deformar el tubo mediante una llave, éste deja pasar el líquido.

## USO DE LA BURETA

Al usar una bureta es muy importante evitar errores sistemáticos. Para ello debe tenerse en cuenta el paralaje a la hora de hacer la lectura, procurando tener el ojo a la misma altura del nivel del líquido. Si tratamos con líquidos claros, lo usual es medir por la parte inferior del menisco, y por la superior si son líquidos oscuros (como disoluciones de  $\text{KMnO}_4$ ). Otras fuentes de error son las gotas que quedan adheridas en la parte inferior (error por defecto), pequeñas burbujas de aire situadas tras la llave (también error por defecto) y procurar que el vaciado no sea demasiado rápido, para evitar que quede líquido adherido al interior de la bureta. También es conveniente proteger la parte superior para evitar contaminación por polvo.

Al llegar al punto final, si queda una gota colgando del orificio de salida, es conveniente recogerla tocándola suavemente con el recipiente receptor (usualmente será un matraz), para evitar errores por defecto. Esto es debido a que una gota son aproximadamente 0,05 ml y en ocasiones en volúmenes pequeños puede suponer un error importante.



**Figura No 8. Uso de Bureta**

#### PROBETA:

La **probeta** es un instrumento **volumétrico**, que permite medir volúmenes superiores y más rápidamente que las **pipetas**, aunque con menor precisión.

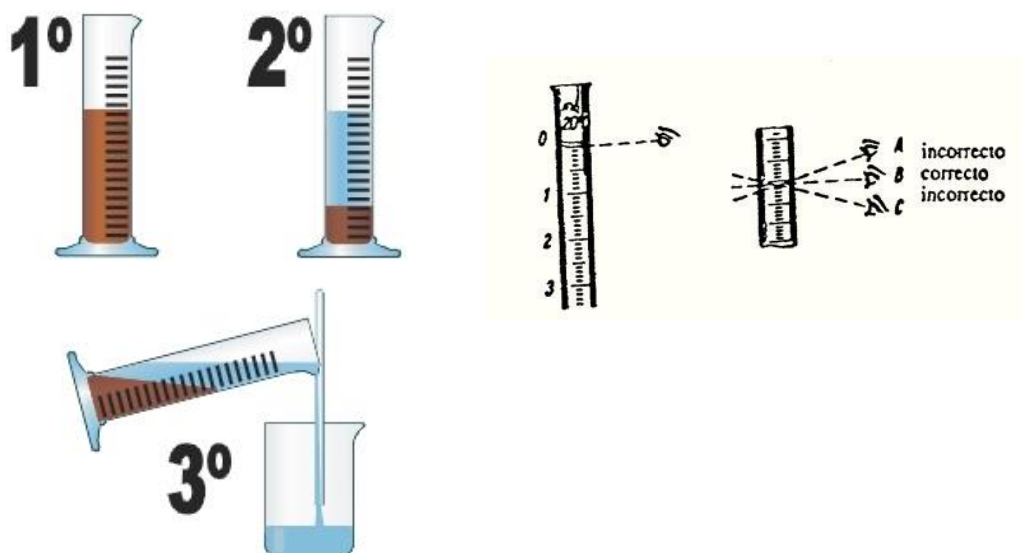
Está formado por un tubo generalmente transparente de unos centímetros de diámetro, y tiene una graduación (una serie de marcas grabadas) desde 0 ml (hasta el máximo de la probeta) indicando distintos volúmenes. En la parte inferior está cerrado y posee una base que sirve de apoyo, mientras que la superior está abierta (permite introducir el líquido a medir) y suele tener un pico (permite verter el líquido medido). Generalmente miden volúmenes de 25 ó 50 ml, pero existen probetas de distintos tamaños; incluso algunas que pueden medir un volumen hasta de 250 ml.

Puede estar constituido de vidrio (lo más común) o de plástico. En este último caso puede ser menos preciso; pero posee ciertas ventajas, por ejemplo, es más difícil romperla, y no es atacada por el **ácido fluorhídrico**.

#### METODOLOGIA DE USO:

Como todo material debe estar limpio antes de ser utilizado. Además, al ser un **material volumétrico** no se lo debe someter a cambios bruscos ni a altas temperaturas.

- Asegúrese de que la probeta esté limpia.
- Se introduce el líquido a medir hasta **enrasar**.
- Si se pasó vuelque el líquido parcialmente y repita el paso 2.
- Se vierte el líquido completamente al recipiente destino.



**Figura No 9. Uso de Probeta**

### **6.1.9. Seguridad en el Laboratorio** <sup>(30)</sup>

El trabajo en el Laboratorio requiere la observación de una serie de normas de seguridad que eviten posibles accidentes debido a desconocimiento de lo que se está haciendo o a una posible negligencia de los alumnos y alumnas que estén en un momento dado, trabajando en el Laboratorio.

#### **Normas Personales:**

-Cada grupo de prácticas se responsabilizará de su zona de trabajo y de su material.

-Es conveniente la utilización de gabacha, ya que se evita que posibles proyecciones de sustancias químicas lleguen a la piel. Por supuesto además, evitar posibles deterioros en las prendas de vestir.

-Si se tiene el cabello largo, es conveniente que se lleve recogido.

-Y no haría falta decir esto; pero por supuesto en el laboratorio está terminantemente prohibido fumar, ni tomar bebidas ni comidas.

#### **Normas de utilización de productos químicos:**

-Antes de utilizar un compuesto, asegurarse bien de que es el producto que se necesita, leer bien el rótulo o viñeta.

-Como regla general, esperar que el profesor o profesora encargado/a proporcione el producto químico a emplear.

-No devolver nunca a los frascos de origen los sobrantes de los productos utilizados sin consultar con el profesor.

-Es muy importante que cuando los productos químicos de desecho se viertan en la pila de desagüe, aunque estén debidamente neutralizados, se deje que circule por la misma, abundante agua.

-No tocar con las manos y menos con la boca, los productos químicos.

-No pipetear con la boca. Utilizar la bomba manual, una jeringuilla o artilugio que se disponga en el Laboratorio.

-Los ácidos requieren un cuidado especial. Cuando se necesite diluirlos, nunca agregar agua sobre ellos; siempre al contrario, es decir, ácido sobre agua.

-Los productos inflamables (gases, alcohol, éter, etc.) no deben estar cerca de fuentes de calor. Si hay que calentar tubos con estos productos, se hará al baño María, nunca directamente a la llama.

-Si cae sobre la piel o ropa cualquier ácido, base o producto corrosivo, lavarse inmediatamente con mucha agua y avisar al profesor.

-Al preparar cualquier disolución colocar en un frasco limpio y rotulado convenientemente.



### **Normas de utilización del material de vidrio**

-Tener cuidado con los bordes y puntas cortantes de los tubos u objetos de vidrio.

-El vidrio caliente no se diferencia a simple vista del vidrio frío. Para evitar quemaduras, dejarlo enfriar antes de tocarlo.

-Las manos deben protegerse con guantes o trapos cuando se introduzca un tapón en un tubo de vidrio.

-Si se tiene que calentar a la llama el contenido de un tubo de ensayo, observa cuidadosamente estas dos normas:

-Tener sumo cuidado y en cuenta que la boca del tubo de ensayo no apunte a ningún compañero. Puede hervir el líquido y salir disparado, por lo que podría ocasionar un accidente

### **Contaminación de reactivos**

La contaminación de reactivos sólidos y líquidos puede evitarse teniendo en cuenta las siguientes normas:

-La parte interna del cierre de los frascos de los reactivos nunca se pondrá en contacto con la mesa y otras fuentes de contaminación.

-Un reactivo cristalino o en polvo se sacará de un frasco almacén por medio de una espátula limpia y seca.

-Después de extraer una muestra de reactivo de un frasco, no debe devolverse al frasco ninguna porción de ella.

-Antes de tomar un reactivo del frasco leer la etiqueta cuidadosamente, para asegurarse de que el reactivo es el necesario para la experiencia.

### **Transferencia de sólidos:**

Cantidades pequeñas de un reactivo sólido granulado o en polvo se transfieren desde un frasco a un recipiente, generalmente con una espátula limpia y seca.

- Para sacar una gran cantidad de un reactivo sólido de un frasco girar éste lentamente de un lado a otro en posición inclinada.

- Utilizar de preferencia una espátula o microespátula para extraer un reactivo sólido de un frasco y luego transferir a un recipiente que tenga una abertura relativamente pequeña. Si se trata de grandes cantidades se empleara un trozo de papel enrollado en forma de cono.

El papel se insertara en la pequeña apertura del recipiente para transferir el reactivo fácilmente. Si el sólido se va a disolver, se puede recoger en un

embudo de polvos previamente dispuesto y añadir el disolvente a través del embudo en fracciones sucesivas para no dejar nada de sólido en el embudo.

Por lo que si el utensilio para pesar ha sido un pesa filtro o un vidrio de reloj, tratar de arrastrar todas las partículas que quedan adheridas a las paredes agregando el disolvente por medio de un frasco lavador hasta que quede completamente limpio.

### **Transferencia de líquidos:**

Para evitar salpicaduras al verter un líquido de un recipiente a otro apoyar una varilla de vidrio sobre el pico del recipiente de forma que el líquido fluya por la varilla y se reciba en el otro recipiente.

Si el recipiente tiene una abertura pequeña, debe utilizarse un embudo de vidrio limpio y seco en el que caiga el líquido procedente de la varilla.

El laboratorio debe ser un lugar seguro para trabajar. Para ello se tendrán siempre presente los posibles peligros asociados al trabajo con materiales peligrosos.

Se ha observado muy a menudo que muchos de los accidentes que ocurren en los laboratorios, se deben muchas veces a descuidos del personal que labora en el, pero aun es mas frecuente por la falta de conocimientos de las mínimas

normas de seguridad que se deben tener con el equipo, reactivos y materiales de trabajo.

El personal que trabaja en un laboratorio debe tomar conciencia de los peligros al que esta expuesto, por consiguiente debe de mantener una conducta estable y coherente para evitar poner en riesgo su salud, su integridad física, y la de sus compañeros de trabajo.

El manejo de productos químicos y aparatos en el laboratorio, va unido a numerosos peligros para la salud de los que desarrollan sus actividades en el mismo.

El conocimiento de estos riesgos, puede ofrecer alta seguridad en su desempeño laboral; ya que no solo en la industria farmacéutica se cuenta con un laboratorio de control de calidad analítico, sino también en diferentes industrias y universidades.

Normas Personales:

- Durante la estancia en el laboratorio se deben usar obligatoriamente guantes de goma en la manipulación de productos tóxicos o cáusticos.
- No sentarse en las mesas de laboratorio.
- El laboratorio no es un lugar para realizar bromas.

Que hacer cuando se derrama algún reactivo químico:

-Sólidos y sustancias secas: estas sustancias pueden limpiarse recogiendo con un papel. Posteriormente se depositan en un recipiente adecuado para el tipo de desechos que se trate.

-Disoluciones acidas: Estas soluciones deben diluirse con agua y desecharse en el sistema de drenaje.

Precaución: cuando el agua cae sobre el ácido sulfúrico concentrado existe el problema de una generación excesiva de calor y salpicaduras de ácido, adicione con cuidado una cantidad abundante de agua para diluir el ácido, disminuir la generación de calor y las salpicaduras.

-Disoluciones alcalinas: Estas deben de ser enjuagadas con agua y eliminadas en el drenaje.

Advertencia: las disoluciones alcalinas hacen que el suelo quede resbaloso, por lo que se debe esparcir arena limpia sobre la salpicadura antes de limpiarlo.

Este tipo de derrames pueden causar un incendio si el disolvente es inflamable, y al mismo tiempo puede causar una concentración alta de vapores o gases peligrosos en el laboratorio. También se pueden formar mezclas explosivas con el aire por lo que se deben limpiar de la siguiente manera: si las cantidades derramadas de disolventes son pequeñas, limpie el líquido con papel absorbente y deséchelo en el contenedor correspondiente.

Accidentes en el laboratorio:

-Salpicaduras de ácido en la piel: Lavar el área con abundante agua y trasladar a la clínica más cercana.

-Salpicaduras de ácido en los ojos: Lavar los ojos con abundante agua y trasladar a la clínica más cercana.

#### **6.1.10. Las Viñetas de los Reactivos** (32,33)

##### **Definición de una etiqueta química:**

Etiqueta de un reactivo químico llamada también “etiqueta química”, es el membrete adhesivo que se adjunta en un frasco o recipiente el cual contiene una serie de datos que destacando la importancia del reactivo y sus principales características.

En ninguna literatura se describe la forma correcta de como leer la etiqueta química, lo cual representa una gran dificultad; ya que al saber emplear la información que está contiene, la manipulación del reactivo químico se vuelve más fácil y se hace menos riesgoso para el manipulador, pudiéndose hacer una reflexión básica antes de iniciar el uso o manejo de un reactivo: " se tiene que conocer la forma correcta de leer la información de una etiqueta para poder asegurar el bienestar de todo los que manipulan sustancias peligrosas".

Uno de los aspectos que es necesario recalcar, es el hecho de que la información no siempre viene en idioma español o castellano, razón que imposibilita muy a menudo la comprensión de datos y dificulta el proceso de

conocimiento de las indicaciones. Son muy pocas casas fabricantes que brindan información en varios idiomas, lo cual puede ser muy útil y aportar una ayuda para las personas que desconocen otro idioma diferente al español.

### **Definiciones de los componentes de una etiqueta: (ver anexo n.º4)**

- **Nombre químico del reactivo:** depende de las casas fabricantes, algunos se rigen según el sistema de nomenclatura de la IUPAC el cual es usado internacionalmente; sin embargo, otros incluyen además un nombre alternativo con el cual puede reconocerse fácilmente el producto o reactivo.

- **Fórmula molecular:** es la forma de representación de una molécula de un compuesto, la cual indica la clase de átomos y la cantidad de cada uno de ellos en el compuesto. Ejemplo:



Se escribe en forma lineal sin especificar detalles en cuanto a estructura y configuración en el espacio.

**Peso Molecular:** es el peso en gramos de un mol de sustancia. En otras palabras no es más que la suma de los pesos atómicos de cada uno de los elementos que conforman la sustancia. Ejemplo: H<sub>2</sub>O

$$H = 1\text{g/mol} \times 2 = 2$$

$$O = 16\text{g/mol} \times 1 = \frac{16}{18\text{ g/mol}}$$

- **Número CAS:** es el número inscrito en todas las etiquetas de los frascos de reactivo. Es el número internacional de identificación de los reactivos, es decir que bajo éste se conoce el reactivo mundialmente, sin importar la compañía que lo produzca.

- **Número de Catálogo:** este número depende de la compañía suministrante y de que catálogo ha sido tomando dicho reactivo químico, este puede ser de mucha utilidad en caso que el usuario necesita hacer una nueva compra.

- **Tamaño disponible:** es la cantidad en mililitros o gramos que viene de un reactivo determinado en un frasco.

- **Grado de pureza química:** es el nivel de purificación que posee un reactivo, dependiendo del uso que éste vaya a recibir; puede ser clasificado de la siguiente forma:

a) Grado Químico EMD: es un grado educativo escolar, el cual es adecuado para muchas necesidades en un laboratorio educativo.

b) Grado Educativo: es el más económico de los grados comerciales, con frecuencia posee un grado de pureza asignado.

c) Grado HPLC (Cromatografía Líquida de Alta Presión): es el grado aplicado a reactivos de uso específico en instrumentos de HPLC. Debe reunir especificaciones ACS.



d) Grado Espectrofotométrico: para espectrofotometría, reúnen especificaciones ACS. También se emplean en detectores con longitud de onda ultravioleta y visible.

e) Grado ACS: reúnen las especificaciones ACS más recientes, utilizadas en aplicaciones analíticas con especificaciones de ajuste de la American Chemical Society.

f) Grado USP: es aquel nivel que reúne las condiciones establecidas en la Farmacopea de los Estados Unidos.

g) Grado Reactivo: se usa en pruebas analíticas generales.

h) Grado Cromatográfico: cumple con las exigencias de los disolventes para cromatografía (en sus diferentes aplicaciones), tienen una alta transmitancia UV (Ultravioleta), bajo contenido de partículas, baja acidez o alcalinidad y bajo residuo de evaporación, así como de agua.

**Código de Seguridad:** Son una serie de indicaciones establecidas por diferentes organismos mundiales, cuyo objeto principal es proteger a los usuarios de probables peligros o accidentes en la manipulación de reactivos

**Código NFPA:** La clasificación de la Asociación Nacional de Protección de Incendios provee información relativa a la gravedad de riesgos agudos (salud, inflamabilidad, reactividad) y relata las exposiciones al fuego y consideraciones de control, cada una de las cuales se indican por un rombo de diferente color dependiendo de su clasificación.

6.1.11. Los Símbolos de Peligrosidad <sup>(22)</sup>

SIMBOLO	PELIGROSIDAD
	<b>Toxicidad</b>
	<b>Fuego</b>
	<b>Citotoxicidad</b>
	<b>Explosión</b>



Figura No 10. Símbolos de peligrosidad

### 6.1.12. Estándares <sup>(31)</sup>

**Estándar primario.** Solución cuya concentración se conoce con un alto grado de exactitud y se prepara al disolver un peso exacto del soluto puro hasta un volumen exacto.

En química analítica un **estándar** es una preparación que contiene una concentración conocida de un elemento o sustancia específica. Un "estándar simple" será la dilución de un único elemento o sustancia en un disolvente en el cual es soluble y con el que no reacciona. Como la mayoría de las muestras reales, contienen un variado rango de distintas sustancias, y si se mide la concentración de un elemento o sustancia en concreto. La muestra pueden tener una composición diferente de la que se utilice como estándar. De hecho se suele usar por comodidad con fines comparativos los "estándares simples": disoluciones estándares del elemento o sustancia pura en el disolvente. Esto puede ocasionar inexactitudes, por eso algunas "muestras estándares" son diseñadas específicamente para que sean lo más parecidas posibles en su composición a las "muestras reales" que pretendemos determinar.

Se dispone también de materiales de referencia certificados que contienen concentraciones, verificadas de forma independientes por distintos laboratorios usando distintas técnicas analíticas, de elementos o sustancias disponibles en

distintas matrices o materiales de muestra (por ejemplo, la sangre). Con estos materiales se obtienen resultados analíticos finales más exactos.

Clasificación:

Un **patrón primario** es una sustancia utilizada en química como referencia al momento de hacer una valoración o estandarización. Usualmente son sólidos que cumplen con las siguientes características:

**-Tienen composición conocida.** Es decir, se ha de conocer la estructura y elementos que lo componen, lo cual servirá para hacer los cálculos estequiométricos respectivos.

**-Deben tener elevada pureza.** Para una correcta estandarización se debe utilizar un patrón que tenga la mínima cantidad de impurezas que puedan interferir con la titulación.

**-Debe ser estable a temperatura ambiente.** No se pueden utilizar sustancias que cambien su composición o estructura por efectos de temperaturas que difieran ligeramente con la temperatura ambiente ya que ese hecho aumentaría el error en las mediciones.

**-Debe ser posible su secado en estufa.** Además de los cambios a temperatura ambiente, también debe soportar temperaturas mayores para que

sea posible su secado. Normalmente debe ser estable a temperaturas mayores que la del punto de ebullición del agua.

-No debe absorber gases. Ya que este hecho generaría posibles errores por interferentes así como también degeneración del patrón.

-Debe reaccionar rápida y estequiométricamente con el titulante. De esta manera se puede visualizar con mayor exactitud el punto final de las titulaciones por volumetría y además se puede realizar los cálculos respectivos también de manera más exacta.

-Debe tener un peso equivalente grande. Ya que este hecho reduce considerablemente el error de la pesada del patrón.

Se debe tomar en cuenta la cantidad de patrón primario que debe pesarse para un análisis. Se recomienda una masa de 100 mg (ó 50 mg como mínimo) ya que de esta manera se reduce el error relativo de la pesada, veamos:

-Tomando en cuenta el error absoluto de la balanza:  $\pm 0,0001$  g

-Error relativo de la pesada:

$$E_r = \frac{E_a}{W_{\min}} \times 100$$

Entonces:

$$W_{min} = \frac{E_a}{E_r} \cdot 100$$

Asumiendo que un error aceptable es de 0,1% y el error absoluto de la balanza, tenemos:

$$W_{min} = \frac{0,0001}{0,1} \cdot 100$$

De esta manera:

$$W_{min} = 0,1 \text{ g} = 100 \text{ mg}$$

Donde:

$E_r$  = Error relativo (%)

$E_a$  = Error absoluto

$W$  = peso del patrón

El **patrón secundario** es llamado también solución valorante o estándar secundario. Su nombre se debe a que en la mayoría de los casos se necesita del **patrón primario** para conocer su concentración exacta.

El patrón secundario debe poseer las siguientes características:

-Debe ser estable mientras se efectuó el período de análisis

-Debe reaccionar rápidamente con el [analito](#)

-La reacción entre el valorante y el patrón primario debe ser completa, así también la reacción entre el valorante y el analito.

-La reacción con el analito debe ser selectiva o debe existir un método para eliminar otras sustancias de la muestra que también pudieran reaccionar con el valorante.

-Debe existir una ecuación balanceada que describa la reacción

### **Disolución valorante:**

Una disolución valorante es una disolución de reactivo de concentración conocida, que se usa para realizar un análisis volumétrico. Una valoración se hace añadiendo lentamente la disolución valorante, desde una bureta u otro dispositivo volumétrico de medida, a una disolución de analito, hasta que la reacción entre las dos sea completa. El volumen gastado para llevar a cabo la valoración se determina por diferencia entre las lecturas final e inicial de la bureta.

Las disoluciones valorantes juegan un papel central en todos los métodos volumétricos. Una disolución valorante ideal debe de cumplir:

1. Ser suficientemente estable de forma que solo se necesite determinar una

Ve su concentración.

2. Reaccionar rápidamente con el analito, a fin de minimizar la demora entre adiciones sucesivas de valorante.
3. Reaccionar lo más íntegramente posible con el analito, con objeto de obtener puntos finales bien definidos.
4. Reaccionar selectivamente con el analito.

#### **Preparación de disoluciones valorantes:**

Las disoluciones valorantes se pueden preparar a partir de un sólido o de un líquido.

-A partir de sólidos:

Si el sólido es patrón tipo primario se pesa una cantidad exacta (hasta la 4ª cifra decimal) en la balanza analítica, sobre un vaso de precipitado pequeño o un vidrio de reloj. Se disuelve en agua o en el disolvente indicado y una vez disuelto se vierte sobre un matraz aforado y se diluye con agua destilada hasta la señal de aforo.

Si el sólido no es patrón tipo primario no es necesario realizar la pesada exacta en la balanza analítica, sino que se puede hacer en una granataría dado que posteriormente se tendrá que valorar dicha solución frente a un patrón primario.



-A partir de líquidos

Si el líquido es una solución de concentración conocida (solución patrón) se toma un volumen exacto con una pipeta aforada, se vierte sobre un matraz aforado y se diluye con agua destilada hasta la señal de aforo.

Si el líquido no es solución patrón, se toma un volumen aproximado (puede hacerse con probeta) y se diluye en un matraz aforado hasta la señal

### **Estandarización de disoluciones**

Si la disolución preparada no es de concentración exactamente conocida, se debe proceder a su estandarización frente a un patrón primario.

-Pesada del patrón primario:

Los sólidos patrones tipo primario deben ser secados previamente en la estufa a una temperatura conveniente y conservados dentro de una capsula tapado e introducido en un desecador.

-Valoración de la disolución:

Disolver el patrón primario en el disolvente adecuado y añadir los reactivos e indicador necesarios. Si el patrón primario se ha disuelto previamente, tomar una alícuota exacta con pipeta sobre el matraz y añadir los reactivos e indicadores necesarios.

Valorar lentamente y con agitación, añadiendo la disolución desde una bureta.

Anotar el volumen  $V$  requerido para la valoración.

## **6.2 UNIDAD 2. MÉTODOS GRAVIMÉTRICOS <sup>(11)</sup>**

### **OBJETIVO GENERAL:**

Proporcionar al estudiante las bases y principios fundamentales para la realización de un Análisis Químico Gravimétrico.

### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS:**

- Dar a conocer la clasificación del método Gravimétrico
- Interpretar los requisitos para obtener un precipitado cuantitativo
- Conocer los requisitos del método Gravimétrico en su precipitación para que el estudiante tenga una buena interpretación de resultados.

### **6.2.1. Fundamento, conceptos**

#### **FUNDAMENTO <sup>(10)</sup>**

Sistema de métodos de análisis cuantitativo, que consisten en separar o aislar de una muestra pesada analíticamente, componentes determinados, finalizándose con una medición de peso.

Cuando se obtiene el peso y composición Química, se deduce matemáticamente el contenido del elemento o compuesto en estudio.

Los métodos gravimétricos consisten en separar y pesar con gran estado de pureza un compuesto o elemento de composición conocida los cuales se encuentran en relación estequiometrica definida con la sustancia a determinar.

CONCEPTO: <sup>(10)</sup>

El Análisis Gravimétrico se basa en la medida del peso de una sustancia de composición conocida y químicamente relacionada con el analito.

Como se puede apreciar es esencial que el elemento o sustancia a determinar, se deba transformar en una sustancia pura y estable.

### **6.2.2. Clasificación de los métodos Gravimétricos** <sup>(11)</sup>

La clasificación de los métodos gravimétricos se basa en los métodos de separación de los elementos a determinar.

- Métodos por Volatilización o Desprendimiento.
- Métodos de Precipitación
- Métodos Electrogravimétricos
- Otros Métodos Físicos de Separación:
  - Extracción con Solventes
- Métodos Cromatográficos
  - Partición
  - Distribución

Las ventajas que existen en estos métodos es que se pueden eliminar interferencias que impurifican los componentes y se pueden corregir los resultados. La desventaja es que son demasiado lentos.

**- Métodos por Volatilización o Desprendimiento:** <sup>(11)</sup>

En este método, uno o más constituyentes de la muestra son volátiles o pueden transformarse en sustancias volátiles; generalmente se lleva a cabo por calentamiento, aquí la sustancia a determinar se separa por destilación.

El producto puede ser absorbido por una sustancia y luego pesado para determinar el cambio de peso o puede ser tomada la diferencia de peso de la sustancia original de donde se desprende el gas. Esa pérdida de peso demuestra el resultado de la volatilización del gas.

La cantidad de sustancia que se volatiliza se obtiene por diferencia de los pesos de la muestra, antes y después de la volatilización.

Los componentes o constituyentes de la muestra que son volátiles o pueden transformarse en sustancias volátiles. Estos métodos son:

- Eliminación de agua o  $\text{NH}_3$  durante la calcinación del compuesto.
- La determinación de  $\text{CO}_2$  que posee una muestra.

Las determinaciones por Volatilización pueden ser de dos tipos:

- Directos: Son aquellos en los que el componente que se desea analizar, se volatiliza por calentamiento y luego se determina la diferencia de peso de la sustancia a analizar.

Se tiene por ejemplo: el agua que puede ser separada por calcinación en la mayoría de los compuestos inorgánicos; así, el agua volatilizada se absorbe sobre un desecante adecuado, de tal manera, que el peso del agua volatilizada puede ser calculado a partir del aumento del peso del desecante.

- Indirectos: Son aquellos donde la sustancia que se desea determinar, se volatiliza, y luego se determina el peso del residuo que queda después de la volatilización, es decir, se basan en una pérdida de peso.

Estos métodos se basan en la determinación de pérdida de peso.

Este método es específico si no hay otros materiales volátiles presentes en la muestra, o si se utiliza un absorbente selectivo. Ej. Si se desea determinar la cantidad de agua (humedad) De una muestra que contiene  $\text{CO}_3^{2-}$  se utiliza Perclorato de Magnesio anhidro  $\text{MgClO}_4$  para que absorba el  $\text{H}_2\text{O}$ .

Estos métodos son muy simples, pero se debe calentar la muestra a una temperatura adecuada para que sólo se volatilice la sustancia que se desea

determinar, de lo contrario se volatilizarán diferentes sustancias al no controlar la temperatura dándonos resultados erróneos

Siempre se deben pesar los instrumentos antes y después de la determinación para saber que cantidad contenía la muestra colocada en este recipiente; además de utilizar la misma balanza para mantener el mismo error.

También es posible determinar el porcentaje de humedad en base a la disminución de su peso.

$$\% \text{ de humedad} = \frac{\text{disminucion de peso}}{\text{peso muestra}} \times 100 \quad (11)$$

**-Método de Precipitación:** (11)

En este tipo de métodos la sustancia a determinar se precipita de la solución en forma de un compuesto escasamente o poco soluble, el método mas común de lograrlo es hacer que la sustancia estable precipite de una solución, dejando tras ella los materiales que podrían contaminar y alterar la composición de la sustancia, luego se separa de los demás constituyentes de la muestra por filtración, lavado y secado al final el análisis se completa determinando el peso de este precipitado, o el de alguna sustancia formada a partir de el, por un tratamiento adecuado del compuesto desecado.

Las etapas de un método de precipitación son:

- Pesada del porta muestra vacío
- Pesada de muestra más el porta muestra
- Disolución
- Adición de un agente precipitante para obtener un compuesto poco soluble.
- Separación del precipitado (filtración)
- Purificación del precipitado (lavados)
- Calcinación
- Enfriamiento de la muestra
- Pesada el precipitado
- Cálculos

Requisitos para obtener una precipitación cuantitativa

1. Baja solubilidad
2. Alta pureza
3. Filtrabilidad alta o fácil de filtrar
4. Composición química definida

1. Baja solubilidad: Uno de los requisitos para los métodos de precipitación es que el precipitado formado posea una solubilidad lo suficientemente baja para que no existan pérdidas o sean despreciables. Pero si, algo que tenga una solubilidad menor que  $1 \times 10^{-4}$  g

2. Alta pureza: Un precipitado debe ser capaz de liberarse de todas las impurezas solubles que lo puedan contaminar ya que muchas veces durante la formación del precipitado puedan depositarse sustancias que puedan impurificarlo pero que también puedan ser eliminados durante los proceso de lavado o calcinación.

3. Alta Filtrabilidad: Un precipitado debe ser posible separarlo de la solución en una forma sensible y rápida. Se cumple esta condición, si el tamaño de las partículas es grande, será más fácil de filtrar, en cambio si son pequeños tendremos el proceso de filtrado y lavado bastante lento. La relación existente entre tamaño de partícula y facilidad de filtración es directa; los sólidos de tamaño grande se retienen fácilmente sobre los medios porosos y, por lo tanto, son fácilmente filtrables. Los precipitados divididos en pequeñas partículas requieren filtros densos, que presentan baja velocidad de filtración.

4. Composición Química Definida: se debe estar seguro de la composición química del producto.

### **6.2.3. Proceso del Análisis Gravimétrico**

#### **-Formación del precipitado <sup>(11)</sup>**

El proceso de formación del precipitado consiste en:

Nucleación: consiste en la formación de un número mínimo de átomos, iones o moléculas capaces de crecer para formar un precipitado estable.

La formación de un precipitado consiste en un fenómeno físico y uno químico:



-Físico:

1. Nucleación

2. Crecimiento Cristalino

-Químico: Hay formación de un precipitado ya que se obtiene una sustancia de propiedades diferentes de las que se encontraban al inicio

Crecimiento cristalino: consiste en la agregación o depósito de pequeños agregados cristalinos sobre los núcleos ya formados en la solución.

1. Nucleación: Mecanismo por el cual se forma un número mínimo de átomos, iones o moléculas para formar un sólido estable.

Para que exista nucleación debe existir SOBRESATURACIÓN y esto es cuando la concentración de una solución es superior a la que puede disolver o ser mayor concentración que una saturada.

Estas soluciones son inestables y están en situación transitoria ya que puede pasar del estado sobresaturado al estado saturado, formándose una fase sólida con el exceso, matemáticamente la sobresaturación se puede expresar de la siguiente forma:

### SOBRESATURACIÓN: Q-S'

En donde:

Q= Concentración Total de Solute en la solución en un momento dado. Es decir la concentración total del soluto en el momento de iniciarse la precipitación.

S'= Es la concentración de la solución SATURADA en un estado de equilibrio, es decir la solubilidad de los cristales de tamaño microscópico.

Se obtiene la siguiente relación matemática:

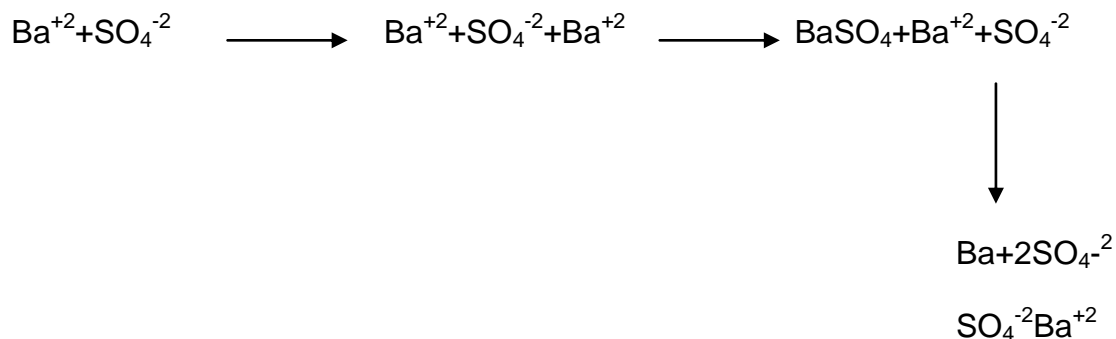
$$\text{Sobresaturación Relativa} = \frac{Q - S'}{S'}$$

Nucleación: Proceso de Formación de Núcleos:

Durante el proceso se parte de una solución sobresaturada y para lograr que se produzca una segunda fase en equilibrio con la solución (es decir el sólido) es necesario que exista un mínimo número de iones o moléculas en cierta disposición y estos iones al unirse darán lugar a una molécula polímera que puede servir de núcleo o germen para un crecimiento posterior.

Un núcleo es un racimo de iones de cierto tamaño y que puede corresponder a una celda unitaria.

Un ejemplo sería durante la nucleación de una sal de  $\text{BaSO}_4$ , ocurre lo siguiente:



Estos iones en crecimiento rápido se le denomina “Cristallitte – núcleo”. Al tiempo transcurrido entre el momento de la mezcla de soluciones del reactivo precipitado se le llama “Periodo de Inducción”. Al final de este periodo disminuye rápidamente la sobresaturación por consiguiente ya no se forman más núcleos, sólo se produce el crecimiento de cristales.

Esto determina que la velocidad con que se forman los núcleos en una solución depende del grado de sobresaturación.

De esta forma:

### **Con sobresaturación ALTA**

- Se forman muchos núcleos
- Da lugar a una precipitación rápida
- Se forman muchos cristales pequeños difíciles de filtrar
- Poseen poca pureza

**Con sobresaturación BAJA**

- Se forman pocos núcleos
- Da lugar a una precipitación lenta
- Se forman cristales grandes
- Fáciles de filtrar
- Poseer alta pureza

Para obtener cristales de alta pureza se necesita: Baja velocidad de nucleación (pocos núcleos) y sobresaturación BAJA.

**Nucleación Espontánea y Nucleación Inducida <sup>(11)</sup>**

Siempre que exista una sobresaturación es posible que los iones se usen para formar racimos microscópicos capaces de generar núcleos. A este proceso se le llama: Nucleación Espontánea o Nucleación Homogénea.

Sin embargo en la práctica, la nucleación espontánea no es posible, porque casi siempre necesitamos en la solución de cientos de partículas extrañas capaces de retener o atraer iones durante la formación de un precipitado, es lo que da lugar al proceso de Nucleación Incluida o Heterogénea

**-Digestión <sup>(11)</sup>**

Generalmente los precipitados son tan insolubles que pueden ser separados inmediatamente después de haber sido formados; sin embargo para lograr una separación cuantitativa y evitar pérdidas de precipitado por causa de la solubilidad

es preferible dejar el precipitado un tiempo razonable en reposo (solución madre) con la solución en que se forma el precipitado.

Esto da lugar a que las partículas del precipitado aumenten de tamaño y faciliten el proceso de separación del precipitado.

Además del reposo también se recomienda calentarse a baja temperatura de  $\pm 60$  °C logrando que los cristales muy pequeños se vuelvan a disolver y luego se redepositan sobre los cristales mas grandes, ya que son incapaces de disolverse a bajas temperaturas. Este proceso elimina las imperfecciones de los cristales ya que si un precipitado se forma muy pequeño del tipo gelatinoso o coloidal, tiende a coagularse y formar partículas de mayor tamaño.

A este proceso se le denomina Envejecimiento de un Precipitado o simplemente “digestión” de un precipitado.

#### **-Separación del precipitado** <sup>(11)</sup>

Luego que el precipitado se encuentra ya en condiciones de ser separado del líquido madre se procede a separarlo con:

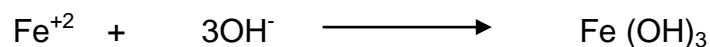
- Filtración
- Decantación
- Centrifugación

**-Lavado del precipitado** <sup>(11)</sup>

Luego de filtrado se procede a eliminar sustancias extrañas al precipitado por lo que es necesario hacer lavados, los que deben tener ciertas características:

-El agua de lavado debe ser fácil de eliminar durante la desecación o calcinación  
-La cantidad de lavado debe ser eficiente y lo mas pequeño posible. Es preferible lavar 5 veces con 10ml cada vez, que una sola vez con 50ml, se debe agregar la segunda lavada cuando se ha eliminado la primera.

-Si en el precipitado hay un precipitado coloidal (partículas muy pequeñas) no es recomendable el uso de agua destilada ya que se producen perdidas por solubilidad y esto se elimina utilizando soluciones de lavado que contengan un ión común con el precipitado (pero que no sea el ion que se esta investigando) Así por ejemplo si se esta determinando Hierro este se precipita con  $\text{NH}_3$  como Hidróxido de hierro, de la siguiente forma:



Este precipitado no se puede lavar con agua destilada ya que el precipitado o parte de el, se transformara en solución coloidal y se pasa a través del filtro. Este proceso en el cual una sustancia que se encuentra en condición no coloidal y luego pasa a un estado coloidal se le llama "Peptización". En este caso se utiliza como agua de lavado, una solución que contenga  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  diluida, el que posee

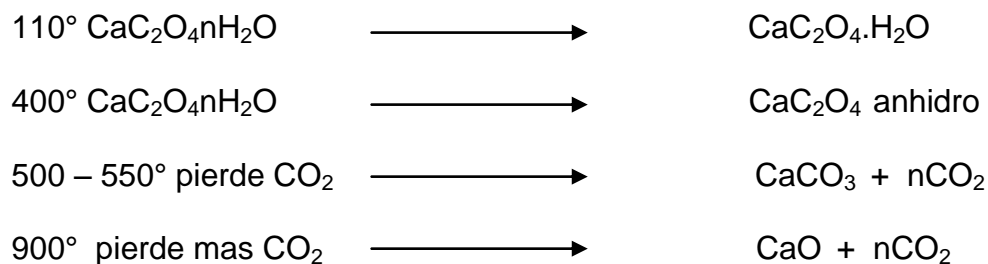
un ion común con la sustancia precipitante, el Fe y que también puede volatilizarse durante la calcinación.

### **-CALCINACIÓN Y PESADA <sup>(11)</sup>**

Hay precipitados que se pesan en la misma forma como se han precipitado. Por ejemplo el  $\text{BaSO}_4$ , que se precipita y se pesa como el mismo compuesto, solo que completamente seco. Sin embargo hay compuestos que no solo necesitan eliminar las aguas de lavado, sino que transformarse en un compuesto estable de composición definida. Esto se logra con la calcinación. Por ejemplo el  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  se seca a  $900^\circ\text{C}$  para obtener un compuesto de composición química definida



En el caso del  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  el compuesto sufre una gran cantidad de cambios durante la calcinación. Al precipitado obtenido como  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , que durante el lavado se ha hidratado con n moléculas de agua. Se seca a  $110^\circ\text{C}$  y se transforma en Oxalato de Calcio monohidratado.



**-CALCULOS** <sub>(11)</sub>:

Ejemplo:

Si 0.5000g de un compuesto que contiene hierro al precipitarlo y calcinarlo se obtuvo 0.4990 g de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Hallar el porcentaje de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{0.4990 \times 100}{0.500} = 99.80\%$$

Si se necesitan saber los gramos de Fe en la muestra pero lo que queda es Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Cuando se hacen las prácticas de laboratorio, no siempre obtendremos el precipitado en la misma forma que deseamos determinar su porcentaje. Se puede obtener el peso de una sustancia que es químicamente equivalente.

Ejemplo.: En la determinación de Fe se desea determinar el porcentaje de Fe en la muestra, sin embargo el precipitado no es de Fe sino de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que es químicamente equivalente.

Para convertir el peso del precipitado encontrado (g de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) en la cantidad deseada de gramos de Fe, debería multiplicarse el peso del precipitado obtenido por una constante denominado "Factor Gravimétrico" o "Factor Químico" (FG); el cual se obtiene de la siguiente forma:



$$FG = \frac{\text{Peso fórmula de la sustancia pesada o buscada}}{\text{Peso fórmula de la sustancia encontrada}}$$

Para encontrar cualquier factor Gravimétrico debe existir una equivalencia química entre el numerador y el denominador. Esto se logra igualando solamente el número de átomos del elemento en común en ambos.

Encontrar el porcentaje de Fe si sólo se conoce:

Peso precipitado: 0.499g de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Peso muestra: 0.5g

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  PM = 160

$2\text{Fe} = 2 \times 56 = 112$

$$\% \text{ Fe} = \frac{\text{Peso obtenido} \times \text{F.G.} \times 100}{\text{Peso muestra}}$$

$$\text{F.G.} = \frac{112}{160} = 0.7$$

$$\% \text{ Fe} = \frac{0.499 \times 0.7 \times 100}{0.5} = 69.86 \%$$

## Ejemplos para obtencion del Factor Gravimétrico

Sustancia deseada	Sustancia pesada	F.G.
$\text{SO}_4^{=}$	$\text{BaSO}_4$	$\text{SO}_4^{-2}/\text{BaSO}_4$
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$3(\text{Fe}_2\text{O}_3)/2(\text{Fe}_3\text{O}_4)$
Fe	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$2\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3$
$\text{KNO}_3$	$\text{K}_2\text{PtCl}_6$	$2\text{KNO}_3/\text{K}_2\text{PtCl}_6$
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{PbCrO}_4$	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / 2\text{PbCrO}_4$
$\text{CCl}_4$	AgCl	$\text{CCl}_4 / 4\text{AgCl}$
$2\text{K}_2\text{CO}_3.\text{NaCO}_3$	$\text{CO}_2$	$2\text{K}_2\text{CO}_3.\text{NaCO}_3 / 3\text{CO}_2$

**6.2.4. Factores que afectan la solubilidad de los precipitados** <sup>(11)</sup>

En un análisis muchas sustancias se ven afectadas por las perdidas que se producen cuando un precipitado se solubiliza durante el proceso de lavado y esto influye en la exactitud de los cálculos.

Existen varios factores que afectan la solubilidad de un precipitado:

Efecto de ion común	Disminuye
Efecto de pH	Aumenta y disminuye
Efecto de formación de iones complejos solubles	Aumenta
Efecto de la temperatura	Aumenta
Efecto de la concentración de los electrolitos	Aumenta
Influencia de los solventes	Disminuye

### **6.3 ANÁLISIS VOLUMÉTRICO**

**FUNDAMENTO:** (10)

Los métodos por titulación comprenden un grupo de métodos analíticos que se basan en determinar la cantidad de reactivo de concentración conocida que se necesita para que reaccione por completo el analito en una medición de volumen.

**CONCEPTO:** (10)

El análisis volumétrico consiste en la determinación del volumen de una solución de concentración conocida para reaccionar con la disolución de una cantidad de sustancia pesada o medida volumetricamente.

### **6.4 UNIDAD 3: VOLUMETRÍAS DE NEUTRALIZACIÓN**

#### **OBJETIVO GENERAL:**

Proporcionar al estudiante los principios necesarios para la realización de un Análisis de Neutralización.

#### **OBJETIVO ESPECIFICO:**

- Conocer la clasificación de la Volumetría de neutralización.
- Dar a conocer al estudiante las principales aplicaciones de la volumetría de Neutralización.

### 6.4.1. Generalidades <sup>(10)</sup>

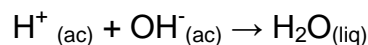
Se considera desde el punto de vista de su comportamiento ó por sus propiedades observables:

**Ácidos:** sustancias que vuelven rojo el papel azul de tornasol, poseen sabor agrio. Cualquier cuerpo compuesto que contiene hidrogeno que, al ser sustituido por radicales o un metal, forma sales: Acido acético. **Bases:** sustancias que vuelven azul al papel rojo de tornasol, resbaladizos al tacto, poseen sabor amargo. Cuerpo que puede combinarse con los ácidos para formar sales.

### Cuadro No 2. Conceptos teóricos de Ácidos y Bases dependiendo de su estructura y reacciones que presentan <sup>(10)</sup>

TEORIA	ACIDO	BASE	NEUTRALIZACION
Arrhenius	Sustancia que en disolución acuosa libera $H^+$	Sustancia que en disolución acuosa produce $OH^+$	Sal y agua
Bronsted-Lowry	Sustancia que cede protones ( $H^+$ )	Sustancia que acepta protones ( $H^+$ )	Sustancias con enlace covalente
Lewis	Sustancia que tienden a aceptar pares de electrones	Sustancias que tienden a ceder par de electrones	Sustancias con enlace Covalente coordinado.

La neutralización es la reacción entre los  $H^+$  del ácido y los  $OH^-$  de bases, con formación de agua.



#### **6.4.2. Peso Equivalente de Neutralización** <sub>(10)</sub>

Peso de la sustancia que puede suministrar, reaccionar con o ser químicamente equivalente a un átomo de protones ( $H^+$ ) en la reacción que tiene lugar.

#### **6.4.3. Clasificación de los Estándares utilizados en la Neutralización** <sub>(10)</sub>

Los estándares utilizados en los métodos de neutralización se clasifican en:

- **La Acidimetría** comprende todas las volumetrías de Neutralización en que se determina la cantidad de base de una muestra por valoración con un ácido patrón.
  
- **La Alcalimetría** es la medida de la cantidad de ácido de una muestra por valoración con álcali patrón.

#### **6.4.4. Clasificación de las valoraciones de Neutralización** <sub>(10)</sub>

Las Valoraciones de Neutralización se clasifican en:

- Valoraciones Ácido-Base en Medio acuoso
  
- Valoraciones Ácido-Base en medio no acuoso.

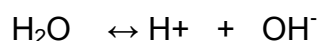
#### 6.4.5. Clasificación de Valoraciones Ácido-Base en medio acuoso: <sup>(10)</sup>

- Valoraciones de un Ácido fuerte frente a Base fuerte.
- Valoraciones de un Ácido débil frente a Base fuerte.
- Valoraciones de una Base débil frente a Ácido fuerte.
- Valoraciones de Base débil frente a Ácido débil.

#### 6.4.6. Hidrólisis

La ionización del agua:

Se sabe que el agua sufre una auto ionización, por lo que se le considera un “anfólito” esto quiere decir que puede actuar como un ácido o una base; la reacción de ionización del agua es la siguiente:



$$K_{eq} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{\text{H}_2\text{O}} = 1.8 \times 10^{-16}$$

Además se sabe que un litro de agua pesa 1 Kilo = 1000 g y si se saca su molaridad tenemos  $\frac{1000}{18} = 55.35$  moles de agua, es fácil observar que la concentración del agua sin ionización, no es significativo (menos del 2%) de cada ion  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$  en sus concentraciones ya que es aproximadamente 1 Molar.

Por lo que se hace necesario considerar que el H<sub>2</sub>O sin ionizar es constante y se le conoce como “Constante del producto Iónico” o la “Constante del agua” (K<sub>w</sub>).

$$K_w = \frac{[H^+][OH^-]}{55.55} = 1.81 \times 10^{-16}$$

$$[H^+][OH^-] = 1.81 \times 10^{-16} \times 55.35 = 1 \times 10^{-14} = K_w$$

A partir de lo anterior es posible observar que el agua pura, donde  $[H^+][OH^-] = X^2 = 1 \times 10^{-14}$  si  $X = [H^+] = [OH^-] = 1 \times 10^{-7}$  M.

Consecuentemente, el agua pura o soluciones acuosas neutras tienen un pH = 7.

Cualquier cambio que sufra esta igualdad el producto iónico se mantiene en soluciones diluidas:  $[H^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14}$ .

Cuando se disuelve una sal de un ácido fuerte y una base fuerte como por ejemplo las sales: NaCl y KNO<sub>3</sub> estas sales se disuelven totalmente en el solvente agua produciéndose una disolución en la cual los iones Na<sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup> se separan, así como los iones K<sup>+</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Esta disociación no afecta en lo absoluto el equilibrio entre el H<sub>2</sub>O y los iones H<sup>+</sup> y OH<sup>-</sup> ya que no hay reacción entre ellos y el pH del agua no se ve afectado. Los iones disueltos no afectan el equilibrio iónico que existe en la reacción  $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$ .

Si se añade una sal al agua, esta puede tener 3 opciones. Puede permanecer "NEUTRA", hacerse "ACIDA" o "BASICA" dependiendo de la clase de sal agregada, ya que esta reaccionara con cualquiera de los iones del agua y esta igualdad se puede destruir y la solución se hará acida o básica.

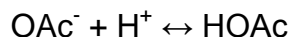
En este caso sería: si se agrega compuestos como el NaOAc y NH<sub>4</sub>Cl sales que contienen aniones de ácidos y bases débiles en forma de cationes, se encuentra que las soluciones resultantes no son neutras pero si serán acidas en el caso del NH<sub>4</sub>Cl y básicas en el caso del NaOAc. Se puede decir que los procesos de disociación de las sales, no es la única reacción que sucede ocurren otros procesos que si afectan las concentraciones de H<sup>+</sup> y OH<sup>-</sup> en la solución. Esto quiere decir que se rompe el equilibrio que existe en el agua y sus iones. Este efecto se llama: "Hidrólisis" y que ocurre cuando hay una reacción entre uno de los iones de la sal y el solvente.

En el agua pura las H<sup>+</sup> y OH<sup>-</sup> y el agua en equilibrio, como se vio antes que

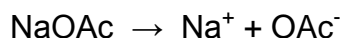
$K_w = [H^+][OH^-]$  de donde  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$  a 25<sup>o</sup>C. Si se agrega la sal NaOAc, esta se disocia totalmente en  $NaOAc = Na^+ + OAc^-$ .

El OAc<sup>-</sup> es el anión del ácido acético, el cual es un ácido débil, por lo que el anión OAc<sup>-</sup> reacciona con los iones H<sup>+</sup> del agua produciéndose o regenerándose el HOAc poco ionizado donde la reacción.

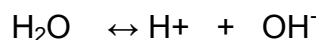




El resultado de este proceso es que el equilibrio está cambiando constantemente y lo que ha sucedido es un desequilibrio de los iones  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$  del agua y es que  $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$  todo lo anterior esta basado en el equilibrio iónico del agua  $[\text{OH}^-][\text{H}^+] = K_w = 1 \times 10^{-14}$  en el caso de que se disuelve el NaOAc en agua, primero se disuelve o disocia la sal



Al combinarse el anión  $\text{OAc}^-$  con los iones  $\text{H}^+$  del agua debido a que el agua también se disocia



Y el equilibrio que sucede es el siguiente:

$$K_{eq} = \frac{[\text{HOAc}][\text{OH}^-]}{[\text{OAc}^-][\text{H}_2\text{O}]} \text{ Despejando}$$

$$K_{eq}[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{HOAc}][\text{OH}^-]}{[\text{OAc}^-]} = K_h$$

Y esto sucede porque la  $[\text{H}_2\text{O}]$  es constante y da la  $K_h =$  constante de Hidrólisis.

Las sales que reaccionan con el agua, se pueden clasificar en cuatro tipos:

Sales de ácido fuertes y bases fuertes NaCl

Sales ácido fuertes y bases débiles  $\text{NH}_4\text{Cl}$

Sales de ácido débil y base fuertes NaOAc

Sales de ácido débil y base débil  $\text{NH}_4\text{OAc}$

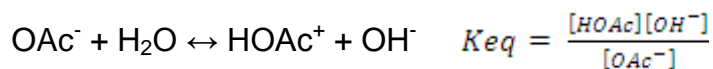
El primer tipo de sales no se hidroliza ya que ninguno de los iones es capaz de reaccionar con el ion  $\text{H}^+$  y el ion  $\text{OH}^-$  del agua de esta forma la sal NaCl permanece inalterable, pero si esta solución le agregamos HCl el ácido se disocia en  $\text{H}^+$  y  $\text{Cl}^-$ , se aumenta la  $[\text{H}^+]$  rompiendo el balance volviendo ácida la solución. Pero en cambio si agregamos NaOH se altera y rompe el balance aumentando la  $[\text{OH}^-]$  y la solución se vuelve alcalina.

Todo lo anterior está en una forma limitante ya sea en el grado de acidez o basicidad manteniendo la  $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1 \times 10^{-14}$ . todo esto es para soluciones diluidas.

### **Hidrólisis Ácido débil-base fuerte NaOAc**

Al disolverse la sal NaOAc esta produce tres reacciones, donde dan origen a tres constantes:



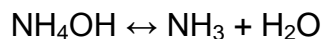


$$\text{Fracción Hidrolizada} = \beta = \frac{[\text{OH}^-]}{C_{\text{sal}}}$$

$$\% \beta = \beta \times 100$$

### Hidrólisis de sales provenientes de Base débil-acido fuerte $\text{NH}_4\text{Cl}$

$\text{NH}_4\text{Cl} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$  el ion amoniac (  $\text{NH}_4^+$  ) reacciona con el agua:

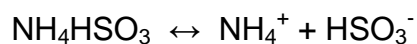


La reacción de Hidrólisis es la siguiente:

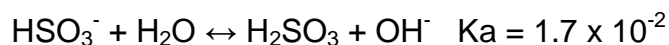
$$K_h = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

### Hidrólisis Acido débil-base débil $\text{NH}_4\text{HSO}_3$

La sal se disocia:



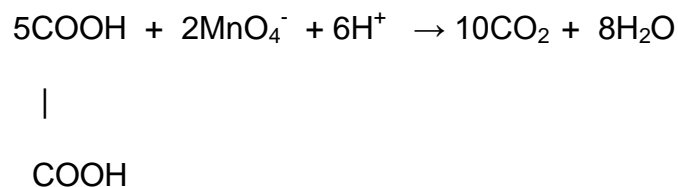
Luego para:



Nota: En este caso la solución es alcalina debido a que  $K_a > K_b$  y esto es lo que prevalece en la hidrólisis

#### 6.4.7. Diferencia entre punto de Equivalencia y punto Final

El **punto de equivalencia** es aquel en el que la cantidad de titulante agregado es igual a la cantidad exactamente requerida para que reaccione estequiometricamente con el analito. Por ejemplo, en una solución Ácida caliente, el ácido oxálico reacciona con el permanganato como sigue:



Supóngase que el analito contiene 5.000mmol de oxalato. El punto de equivalencia se alcanza cuando se han agregado 2.000mmol de  $\text{MnO}_4^-$ , puesto que se requieren dos moles de permanganato para reaccionar con cinco moles de ácido oxálico.

Encontrar el punto de equivalencia es el fin ideal que se persigue en una titulación. En realidad, lo que se mide es el **punto final**. El punto final se caracteriza por un cambio brusco en una propiedad física o química de la

solución. En este caso particular, el punto final más conveniente es la aparición del color púrpura del permanganato en el matraz. Hasta el punto de equivalencia, todo el permanganato agregado lo consume el oxalato, y la solución del analito permanece incolora. Después del punto de equivalencia, la cantidad de ion  $\text{MnO}_4^-$  que no reacciona aumenta hasta que existe una cantidad suficiente para impartir color púrpura a la solución. La aparición de una traza perceptible de color púrpura indica el punto final.

#### **6.4.8 Aplicaciones** <sup>(12)</sup>

Las valoraciones de neutralización se utilizan para la determinación de gran número de especies inorgánicas, orgánicas y bioquímicas que posean propiedades ácidas o básicas. Son igualmente importantes, sin embargo, muchas aplicaciones en que se da un paso intermedio por lo cual el analito se transforma en un ácido o en una base para ser posteriormente valorado con una base o un ácido patrón.

Existen dos formas principales para detectar el punto final en las valoraciones de neutralización. La primera, basada en el cambio de color de un indicador. La segunda, implica el desarrollo experimental de la curva de valoración por medio del pH en función del volumen de valorante. Un electrodo combinado de vidrio calomelanos introducido en la solución del analito mide el potencial, que es directamente proporcional al pH; el punto final se determina gráficamente.

Existen numerosos elementos pertenecientes a sistemas orgánicos y biológicos que se pueden determinar convenientemente por métodos que, en su etapa final, incluyen una valoración de neutralización. Los elementos susceptibles de este tipo de análisis son en su mayoría no metales; entre los principales están: carbono, nitrógeno, cloro, bromo, azufre, fósforo y flúor. El análisis de cada uno de estos elementos implica una etapa (o etapas) preliminar que comprende la transformación a un ácido o una base inorgánica que puedan ser valorados.

#### **6.5 UNIDAD 4: VOLUMÉTRIA ACIDO-BASE EN MEDIO ACUOSO**

##### **OBJETIVO GENERAL:**

Proporcionar al estudiante los conocimientos teóricos y experimentales necesarios para la interpretación en las valoraciones ácido-base que se verifican en medio acuoso.

##### **OBJETIVOS ESPECIFICOS:**

- Mostrar al estudiante las aplicaciones de la teoría ácido-base a las determinaciones cuantitativas.
- Dar a conocer los principales Indicadores para su aplicación en este tipo de valoraciones ácido-base.

- Interpretar las diferentes valoraciones ácido-base en medio acuoso para que el estudiante sepa diferenciar una de otra.

### **6.5.1. Concepto de equilibrio Acido-Base** <sup>(17)</sup>

Para resolver problemas de equilibrio, en los que se deba conocer las concentraciones de las especies en el equilibrio, habrá que plantear un sistema de ecuaciones, con tantas ecuaciones como especies existan en el equilibrio.

Las ecuaciones del sistema proceden de:

- a) Las constantes de equilibrio.
- b) Los balances de masas.
- c) El balance de cargas si es necesario.

El balance de cargas sólo será necesario en el caso de que no puedan plantearse suficientes balances de masas. Por ejemplo, en los equilibrios ácido-base, cuando entre las especies cuya concentración se deba determinar estén  $H^+$  y  $OH^-$ . En este caso, otra alternativa es plantear el balance de protones.

Los pasos para la resolución de los problemas de equilibrio pueden resumirse en:

- a) Plantear los equilibrios que tienen lugar.
- b) Identificar las especies.
- c) Plantear las constantes de equilibrio.
- d) Plantear los balances de masa.
- e) Plantear el balance de carga si es necesario.

La resolución directa del sistema de ecuaciones obtenido nos conducirá a la solución del problema. Sin embargo, el sistema suele ser muy complejo, por lo que se debe proceder a reducir el número de ecuaciones, y realizar una serie de simplificaciones que dependerán del tipo de problema y de las condiciones en el equilibrio.

### 6.5.2. Cálculo de $\text{pH}_{(10)}$

Cuando se trata del pH, siempre usamos la base -10 (común) de logaritmos, no la base  $-e$  (natural) de logaritmos. Esto se debe a que el pH se define usando los logaritmos en base -10.

La escala de pH proporciona un modo conveniente de expresar la acidez y la basicidad de las disoluciones acuosas diluidas. El pH de una disolución se define como

$$\text{pH} = \log \left[ \frac{1}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right] \quad \text{O} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \quad \text{o} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \text{antilog pH}$$

Notar que usamos pH en vez de  $\text{pH}_3\text{O}$ . Cuando se desarrolló el concepto de pH,  $\text{H}_3\text{O}^+$  se expresaba como  $\text{H}^+$ . Se usan varios términos «p» delante de un símbolo que significa «logaritmo negativo del símbolo». Así, pH es el logaritmo negativo de la concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$ , pOH es el logaritmo negativo de la concentración de  $\text{OH}^-$ , y pK se refiere al logaritmo negativo de una constante de equilibrio.



$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \quad \text{o} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} \quad \text{o} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \text{antilog pH}$$

$$\text{pOH} = -\log [\text{OH}^-] \quad \text{o} \quad [\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} \quad \text{o} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \text{antilog pH}$$

EJEMPLO. Calculo del pH

Calcular el pH de una disolución en la que la concentración de  $\text{H}_3\text{O}^+$  es de 0,050 mol/L

Planteamiento:

Se nos da el valor de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , de modo que tomamos el logaritmo negativo de este valor.

Solución:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,050 \text{ M} = 5,0 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log [5,0 \times 10^{-2}] = -(-1,30) = 1,30$$

Esta respuesta tiene solo dos cifras significativas. El «1» en 1,30 no es una cifra significativa; proviene de la potencia de 10.

### 6.5.3. Soluciones reguladoras <sup>(12)</sup>

Una solución reguladora se define como una solución que resiste cambios de pH como resultado de:

- Disolución
- y/o pequeñas adiciones de ácidos o bases.

Las soluciones reguladoras más versátiles contienen concentraciones grandes y aproximadamente iguales de un par ácido-base conjugado.

**Efecto de la disolución.** El pH de una solución reguladora es independiente de la disolución hasta que sus concentraciones decrecen de tal manera que dejan de cumplirse las aproximaciones usadas para desarrollar las ecuaciones y los efectos de la dilución sobre el pH de una solución reguladora típica.

#### **Efecto de la adición de ácidos y bases a las soluciones reguladoras.**

Capacidad de las soluciones reguladoras para mantener apenas inalterado el pH después de que se hayan adicionado pequeñas cantidades de ácido o base. La capacidad de una solución reguladora para resistir tales cambios está directamente relacionada con la concentración total de las especies reguladoras, así como de su relación de concentraciones.

La capacidad reguladora se define como el número de equivalentes de ácido fuerte o base fuerte necesarios para causar a 1,00 L de una solución un cambio de 1,00 unidades en el pH. La capacidad reguladora máxima esta asociada con

una relación de concentración de 1,00 entre un ácido débil y su base conjugada.

#### **6.5.4 Curvas de valoración**

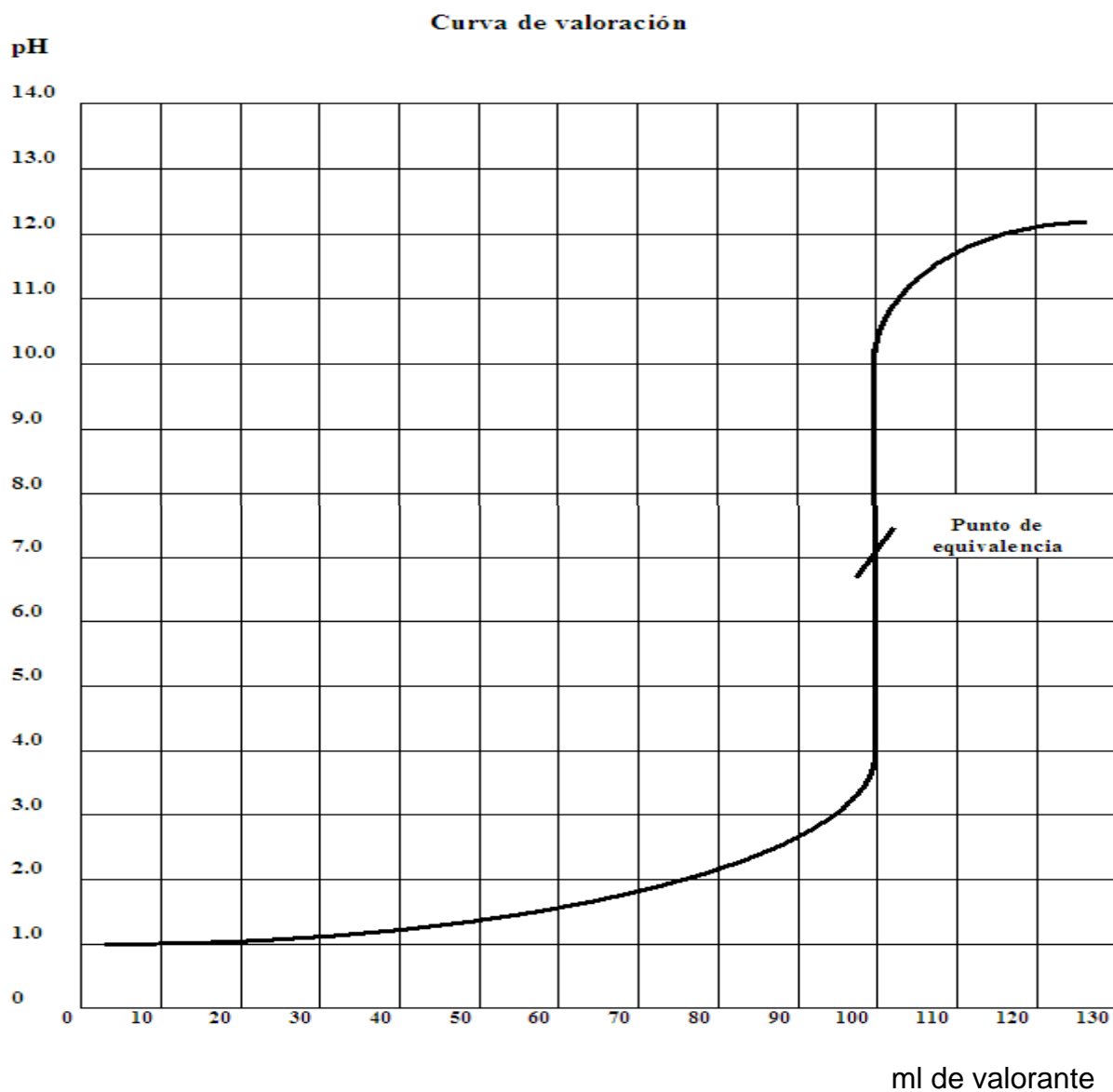
##### **i) Valoraciones de un Ácido fuerte frente a Base fuerte <sup>(12)</sup>**

En solución acuosa, los ácidos y las bases fuertes se encuentran totalmente disociados; por lo tanto, el pH a lo largo de la titulación se puede calcular directamente de las cantidades estequiométricas de ácido y base que van, reaccionando.

En las titulaciones ácido-base es común preparar las soluciones del ácido y de la base a una concentración aproximada a la que se desea tener, y después estandarizar una de las soluciones con estándar primario.

La solución así estandarizada se puede utilizar como estándar secundario para obtener la normalidad de la otra.

Este tipo de valoraciones presentan una curva en forma de S en la cual si se coloca la sustancia valorante en el erlenmeyer siendo este un ácido, se iniciarán en la parte baja de la ordenada terminando en la parte superior.



**Figura No 12. Grafica de una valoración de una base con un pH mayor a 7**

En este tipo de curvas se plotea el pH resultante en la ordenada contra los mililitros del valorante los cuales se ubican en la abscisa (En este caso la base).

Las soluciones concentradas de ácidos y bases fuertes, resisten grandes cambios en el pH y las curvas de titulación son planas en un rango de pH bastante amplio. Estas soluciones se pueden emplear para mantener constante el pH a valores muy altos o muy bajos.

Entre las diferencias con una valoración Ácido fuerte- Base fuerte tenemos:

-La concentración del ión  $H^+$  en un inicio es considerablemente más pequeña que la de un ácido fuerte.

-En los primeros momentos de la valoración el pH de la disolución aumenta con rapidez debido a que la ionización del ácido débil está restringida por efecto del ión común del anión que se forma en la neutralización, en la zona buffer al inicio de la valoración.

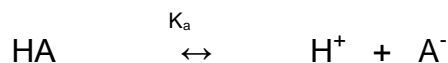
## ii) Valoraciones de un Ácido débil frente a Base fuerte (4,11)

Las titulaciones de un ácido fuerte con una base débil permitirán al lector poner en práctica todos los conocimientos de la química ácido-base que se ha adquirido hasta el momento.

Los cálculos para este tipo de valoración son de cuatro tipos:

1. Antes de añadir la base, la solución sólo contiene HA (ácido débil) en agua.

Este es un problema de cálculo del pH de un ácido débil, definido por equilibrio



$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

$$[H^+] = \frac{K_a \times [HA]}{[A^-]} = \frac{K_a \times [\text{acido}]}{[\text{sal}]}$$

2. Desde la primera adición de NaOH hasta justo antes de alcanzar el punto de equivalencia, se tiene una mezcla de HA sin reaccionar y A<sup>-</sup> producido por la reacción se trata de un tampón. Puede utilizarse la ecuación de Henderson-Hasselbalch para obtener el pH.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{acido}]}$$

$$\text{pOH} = \text{pK}_b + \log \frac{[\text{sal}]}{[\text{base}]}$$

3. En el punto de equivalencia, “todo” el HA se ha convertido en A<sup>-</sup>. el problema es el mismo que si la solución se hubiera preparado disolviendo simplemente A<sup>-</sup> en agua. Tenemos un problema de base débil en el cual el pH es determinado por la reacción: dando una hidrólisis.



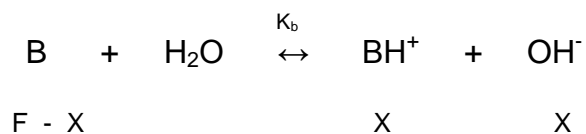
$$K_h = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

4. Después del punto de equivalencia, lo que se hace es añadir un exceso de NaOH a una solución de  $A^-$ . Es una aproximación satisfactoria considerar que la base fuerte impone el pH de la solución. El pH se calcula simplemente como si se hubiera agregado el NaOH al agua. Se despreciara el efecto muy pequeño de la presencia de  $A^-$ .

### iii) Valoraciones de una Base débil frente a Ácido fuerte (4,11)

La titulación de una base débil con un ácido fuerte es exactamente lo contrario de la titulación de un ácido débil con una base fuerte. La reacción de titulación es puesto que los reactivos son una base débil y un ácido fuerte, la reacción es esencialmente completa después de cada adición del ácido. Se tiene cuatro regiones distintas en la curva de titulación:

1. Antes de añadir el ácido, la solución sólo contiene base débil, B, en agua. La hidrólisis de la base, caracterizada por  $K_b$ , es la reacción que determina el pH:



Cuando  $V_a = 0$ , se tiene un problema de base débil

$$K_w = [H^+] [OH^-] \quad \text{de donde}$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$$

$$pH = -\log [H^+]$$

2. Entre el inicio de la titulación y el punto de equivalencia, se tiene una mezcla de B y  $\text{BH}^+$ ; un tampón. El pH se calcula mediante:

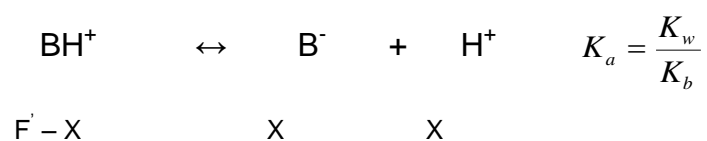
$$\text{pH} = \text{pK}_a \text{ (para } \text{BH}^+) + \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]}$$

Cuando  $0 < V_a < V_b$  se tiene un tampón.

Según la ecuación de Henderson-Hasselbalch

Al continuar agregando ácido (incremento de  $V_a$ ), se alcanza un punto particular en el que  $V_a = \frac{1}{2} V_e$  y  $\text{pH} = \text{pK}_a$  (para el  $\text{BH}^+$ ) como antes,  $\text{pK}_a$  (y en consecuencia  $\text{pK}_b$ ) puede obtenerse fácilmente a partir de la curva de titulación.

3. En el punto de equivalencia, B se ha convertido en  $\text{BH}^+$ , un ácido débil. El pH se calcula considerando la reacción de disociación de ácido  $\text{BH}^+$ .



La concentración formal de  $\text{BH}^+$ , F, no es la concentración formal de partida de B, puesto que ha ocurrido el efecto de dilución.

En el punto de equilibrio, dado que la solución contiene  $\text{BH}^+$ , esta es ácida. El pH en el punto de equivalencia debe ser menor de 7.



4. Después del punto de equivalencia, existe un exceso de  $H^+$  en la solución. El problema se trata considerando sólo la concentración del exceso de  $H^+$  y despreciando la contribución del ácido débil,  $BH^+$ .

#### **iv) Valoraciones de Base débil frente a Ácido débil** <sup>(11)</sup>

Este tipo de valoraciones representan reacciones incompletas con el disolvente; en consecuencia, la concentración de iones hidronio o hidroxilo de sus respectivas soluciones son menores que la concentración formal del reactivo.

#### **6.5.5. Localización del punto final** <sup>(4)</sup>

Generalmente, las titulaciones se realizan para obtener la composición de una solución o para determinar las constantes de equilibrio del analito. Para determinar la composición, es necesario conocer  $V_e$ , el volumen de titulante en el punto de equivalencia. En los procedimientos más comunes para localizar los puntos de equivalencia se utiliza la medición del pH con electrodo de vidrio

#### **6.5.6. Indicadores Acido-Base**

##### **i) Concepto** <sup>(4,12)</sup>

Los indicadores ácido-base son ácidos o bases orgánicos débiles que se disocian en agua para dar iones hidronio o iones hidróxilo. La propiedad que diferencia al grupo de indicadores de otros ácidos y bases es el cambio de

estructura interna que acompaña la disociación y que conduce al cambio de color.

Un indicador es un ácido o una base cuyas distintas formas protonadas tienen diferentes colores

La fenoftaleina es uno de los indicadores más comunes; habitualmente se utilizan por su punto de transición incoloro a rosa a pH entre 8.0 y 9.6.

## ii) Rango de viraje <sup>(12)</sup>

El ojo humano es relativamente insensible para pequeños cambios en el color de un indicador. Generalmente se necesita un exceso de cinco a diez veces de una de las formas del indicador, antes de que el color de aquella especie sea observable; posteriores incrementos en la relación no tienen un efecto detectable. Por lo tanto, el «cambio de color» subjetivo, implica una mayor alteración en la posición de equilibrio del indicador. Usando un indicador tipo ácido como ejemplo, podemos escribir que el indicador muestra su color ácido puro para observar cuando:

$$\frac{[\text{indicador básico}]}{[\text{indicador ácido}]} \leq \frac{1}{10}$$

Y su color básico puro cuando:

$$\frac{[\text{indiacdorbasico}]}{[\text{indicadoracido}]} \geq \frac{1}{10}$$

El color aparece como intermedio para relaciones entre estos dos valores.

Estos valores, por supuesto, son promedios entre los de algunos indicadores que requieren para el viraje menores cambios de relación, y otros mayores. Por otra parte, los individuos varían considerablemente en su capacidad de apreciar las diferencias de color, además, una persona daltónica es incapaz de discernir el cambio de color de algunos indicadores.

La sustitución de estas dos relaciones de concentraciones en la expresión de la constante de disociación para indicador ácido permite evaluar el intervalo de las concentraciones de ión hidronio necesarias para alcanzar el cambio de color.

Por lo tanto, para observar el color ácido completo,

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{indicadorbasico}]}{[\text{indicadoracido}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times 1}{10} = \text{Ka}$$

Reordenando

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10 \text{ Ka}$$

Del mismo modo, para el color básico completo,

$$\frac{[H_3O^+] \times 10}{1} = K_a$$

O

$$[H_3O^+] = \frac{1}{10} K_a$$

El intervalo de pH para la transición total del color se puede obtener tomando el logaritmo negativo de las dos relaciones; esto es,

$$\begin{aligned} \text{intervalo de pH} &= \log 10K_a \text{ a } \log \frac{1}{10} K_a = \\ &= -1 + pK_a \text{ a } -(-1) + pK_a = \\ &= pK_a \pm 1 \end{aligned}$$

Por ejemplo, un indicador con una constante de disociación ácida de  $1 \times 10^{-5}$  experimentara un cambio de color total cuando la solución en que este disuelto cambia el pH de 4 a 6. (Ver Anexo No.5 Indicadores acido bases según el orden de viraje)

## 6.6 UNIDAD 5: VOLUMETRÍA ACIDO-BASE EN MEDIO NO ACUOSO

### OBJETIVO GENERAL:

Conocer la teoría y principios básicos en los que se fundamenta este tipo de valoraciones

### OBJETIVOS ESPECIFICOS:

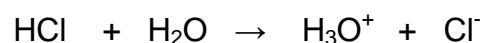
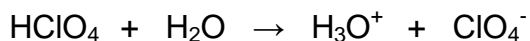
- Conocer la teoría necesaria para que el estudiante sepa diferenciar entre una valoración ácido-base en medio acuoso de una valoración ácido-base en medio no acuoso
- Proveer la teoría necesaria para la elección de los disolventes adecuados para este tipo de valoraciones.
- Proporcionar al estudiante la aplicabilidad de este tipo de valoraciones ácido-base en medio no acuoso.

### 6.6.1. Introducción <sup>(4)</sup>

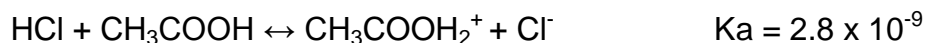
Después de lo expuesto hasta ahora, podría pensarse que el agua es el único solvente en el mundo. Sin embargo, de hecho una gran variedad de reacciones químicas no pueden estudiarse en soluciones acuosas.

Se recordara que el ácido más fuerte que pueda existir en agua es  $\text{H}_3\text{O}^+$ , y que la base más fuerte es  $\text{OH}^-$ . Cuando un ácido más fuerte que  $\text{H}_3\text{O}^+$  se disuelve en

agua, protona al  $\text{H}_2\text{O}$ . Debido a este efecto nivelador,  $\text{HClO}_4$  y  $\text{HCl}$  se comportan como si tuvieran la misma fuerza acida; ambos están nivelados con  $\text{H}_3\text{O}^+$ :



En un solvente menos ácido que el agua (como el ácido acético),  $\text{HClO}_4$  y  $\text{HCl}$  no se nivelan a la misma fuerza ácida:



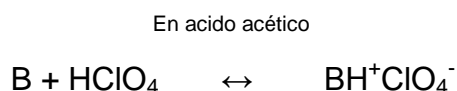
(En las soluciones de ácido acético, el  $\text{HClO}_4$  es más fuerte que el  $\text{HCl}$ , pero en solución acuosa ambos son nivelados a la fuerza del  $\text{H}_3\text{O}^+$ ).

Las constantes de equilibrio indican que el  $\text{HClO}_4$  es un ácido más fuerte que el  $\text{HCl}$  en ácido acético como solvente.

Considérese una base demasiado débil para producir un punto final bien definido cuando se titula con un ácido fuerte en agua.



El motivo por el que el punto final no se distingue bien es por que la constante de equilibrio de la reacción de titulación no es suficientemente grande. Si se dispusiera de un ácido más fuerte que  $\text{H}_3\text{O}^+$ , la reacción de titulación podría tener una constante de equilibrio suficientemente grande para obtener un punto final nítido, la reacción



Puede tener una constante de equilibrio grande, puesto que  $\text{HClO}_4$  es un ácido mucho más fuerte que  $\text{H}_3\text{O}^+$ . (El producto de la reacción se escribe como un par iónico, puesto que el ácido acético tiene una constante dieléctrica demasiado baja para que los iones se disocien en grado apreciable).

Una amplia variedad de ácidos y bases muy débiles, o de compuestos insolubles o inestables en agua, pueden titularse en solventes no acuosos.

### 6.6.2. Razones para elegir un disolvente No acuoso <sup>(10)</sup>

En la química ácido-base, existen tres razones comunes por las que puede ser necesario elegir un solvente no acuoso:

1. Los reactivos o productos son insolubles en agua.
2. Los reactivos o productos reaccionan con el agua.

3. El analito es un ácido o una base demasiado débiles para titularse en agua.

Los motivos 1 y 2 se explican por si mismos y no es necesario ahondar al respecto. Para el tercer motivo se puede decir que un ácido con  $pK_a \geq 8$  no produce un punto final potenciométrico bien definido, y no puede titularse en agua. Sin embargo, puede observarse un punto final nítido si el mismo ácido se titula con un solvente no acuoso.

### 6.6.3. Cuadro No 3. Teoría Acido y Base según Bronsted – Lowry <sup>(10)</sup>

TEORIA	ACIDO	BASE	NEUTRALIZACION
Bronsted-Lowry	Sustancia que cede protones ( $H^+$ )	Sustancia que acepta protones ( $H^+$ )	Sustancias con enlace covalente

### 6.6.4. Clasificación de los disolventes <sup>(10)</sup>

#### i) Solventes Anfipróticos

Son disolventes anfipróticos aquellos que pueden actuar como ácidos y como bases. Existen gradaciones entre estos disolventes, que van desde los que son preponderantemente ácidos hasta los que son predominantemente básicos.



En un grupo intermedio (representado por el agua y los alcoholes alifáticos inferiores) no predominan ni unas ni otras propiedades. Todos los disolventes anfipróticos experimentan auto-ionización o autoprotólisis.

## **ii) Solventes Inertes o Aproticos**

Los disolventes apróticos o inertes no poseen propiedades ácidas ni básicas detectables. Son disolventes apróticos típicos el benceno, el cloroformo y el tetracloruro de carbono.

### **6.6.5. Efecto del solvente No acuoso durante la Reacción <sup>(10)</sup>**

#### **i) Efecto Nivelador de los solventes**

El carácter ácido o básico de un disolvente es de crítica importancia cuando el disolvente se emplea para proporcionar un medio de valoración para un soluto que es ácido o básico.

El soluto reaccionará con el disolvente en una extensión determinada por las fuerzas relativas de los dos, donde encontramos dos posibilidades:

- El soluto reacciona prácticamente por completo con el disolvente. Se dice que el disolvente es nivelador cuando hay idéntica fuerza que se nivelan por fuerzas de los iones.
- El soluto no reacciona por completo con el disolvente.

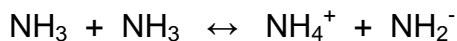
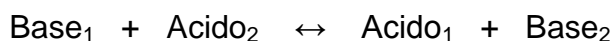
## ii) Efecto Diferenciador de los solventes

Cuando la reacción no se desplaza totalmente hacia la derecha.

### 6.6.6. Constante de Autoprotólisis <sup>(12)</sup>

Los disolventes anfipróticos sufren su propia disociación, o autoprotólisis, para formar un par de especies iónicas.

La autoprotólisis es un ejemplo de reacción ácido-base, como aparece en las siguientes ecuaciones:



El catión producido en la autoprotólisis del agua se llama ión hidronio. El protón se une mediante enlace covalente a la molécula de origen con uno de los pares de electrones no compartidos del oxígeno. Otros hidratos, tales como  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  y  $\text{H}_7\text{O}_3^+$  existen indudablemente, pero ninguno posee una estabilidad comparable a la del  $\text{H}_3\text{O}^+$ . El protón sin hidratar parece no existir en una solución acuosa.

Los químicos usan frecuentemente la notación  $\text{H}_3\text{O}^+$  en las ecuaciones, en reconocimiento a la única de estas especies estables en solución acuosa. El

uso de  $H^+$  para simbolizar el protón, cualquiera que sea el grado de hidratación, tiene la ventaja de simplificar la escritura de ecuaciones que requieren la inclusión del protón para ajuste. El lector debe familiarizarse con ambas representaciones; se usa según convenga.

#### **6.6.7. Constante Dieléctrica** <sup>(4)</sup>

La constante dieléctrica de un solvente es una medida de la facilidad con que ese solvente puede separar iones de cargas opuestas.

La fuerza de atracción (en Newtons) entre dos iones con carga  $q_1$  y  $q_2$  (en Culombs) separados una distancia  $r$  (en metros) es:

$$Fuerza = - (8.988 \times 10^9) \frac{q_1 q_2}{\epsilon r^2}$$

Donde  $\epsilon$  es la constante dieléctrica (adimensional). Cuando más grande sea el valor de  $\epsilon$ , tanto más pequeño será la atracción entre iones.

El valor de  $\epsilon$  para el Benceno es de 2, y para el vacío es de 1

#### **6.6.8. Aplicaciones** <sup>(13)</sup>

Los aparatos para realizar volumetrías en medio no acuoso son, en general, sencillos: una pipeta, una bureta corriente, matraces o vasos y un potenciómetro electrométrico con electrodo indicador y de referencia. Algunos disolventes básicos tienden a adsorber dióxido de carbono del aire, y en estos

casos es conveniente tomar algunas precauciones adicionales, tal como la de operar en un sistema cerrado.

Para la valoración de sustancias de carácter ácido débil, el disolvente más utilizado es el ácido acético glacial. Si la solubilidad lo permite, éste se sustituye por alguno de los disolventes apróticos, los cuales tienden a dar con los indicadores visuales puntos finales más definidos.

Como reactivo valorante, se emplea el ácido perclórico disuelto también en ácido acético glacial o en dioxano. El indicador visual más adecuado suele ser el violeta cristal, que experimenta una serie de cambios sucesivos de color.

A pesar del cambio de disolvente, la neutralización sigue siendo simplemente una reacción de transferencia de protones

Entre los compuestos que se pueden valorar como se ha descrito figuran las aminas primarias, secundarias y terciarias, los alcaloides, las sulfonamidas, las purinas, las pirazolonas y los aminoácidos.

Muchos de los aminoácidos son insuficientemente solubles en ácido acético glacial para que sea posible su valoración directa. Sus percloratos, no obstante, son mucho más solubles, lo cual permite usar una técnica de valoración por retroceso: el aminoácido problema se disuelve en una cantidad conocida en exceso de solución patrón de acetato de sodio en ácido acético glacial.

Muchas sales metálicas de ácido orgánico son solubles en ácido acético glacial, y, en este disolvente, un gran número de ellas se disocian en sus iones. Los aniones producidos captan fácilmente protones, por lo cual las sales de que derivan se pueden valorar como bases.

Otras bases, tales como la piridina y la trietanolamina, se valoran bien en tetracloruro de carbono.

Para la valoración directa de sustancias de carácter ácido se utilizan diversos disolventes, entre otros, dimetilformamida, n-butilamina, etilendiamida, piridina y morfolina. Para la valoración diferencial de mezclas de ácido sirven como disolventes la acetona y el acetonitrilo. Generalmente, el reactivo valorante es una solución de metóxido de potasio en una mezcla de benceno y metanol. La metil isobutil cetona, disolvente que no sufre el tipo usual de reacción de autoprotólisis, para las valoraciones en este disolvente se emplea como valorante el hidróxido de tetrabutilamonio disuelto en isopropanol.

También se utilizan como valorante básicos el hidruro de aluminio y litio, para la determinación de alcoholes y fenoles, y el amiduro de aluminio y litio para la de alcoholes, fenoles, aldehídos, cetonas y ésteres. Estos valorantes se tienen que emplear en material de vidrio secado a la estufa. Se disuelven en tetrahidrofurano, disolvente que se tiene que purificar cada pocos días, pues forma fácilmente un peróxido.

Para la valoración de sustancias ácidas en dimetilformamida o en butilamina, se comportan satisfactoriamente como indicadores visuales el azul de timol y el violeta azo.

Las especies ácidas que se pueden valorar por esta técnica incluyen desde los ácidos minerales a los ácidos carboxílicos, de los fenoles a los enoles, de las imidas a las sulfonamidas.

## **6.7 UNIDAD 6: VOLUMETRÍA DE PRECIPITACIÓN**

### **ARGENTOMETRÍA <sup>(10)</sup>**

#### **OBJETIVO GENERAL:**

Proporcionar los conocimientos teóricos y prácticos en los que se basa este método de cuantificación

#### **OBJETIVOS ESPECIFICOS:**

- Interpretar los diferentes métodos para la determinación de Haluros en este tipo de Valoración.
- Dar a conocer las principales causas de error que pueden afectar las valoraciones Argentometricas.
- Proporcionar los conocimientos necesarios para que el estudiante pueda determinar el punto final en las valoraciones Argentometricas.

### 6.7.1. Generalidades, Fundamento (Argentometría) <sup>(13)</sup>

En el análisis volumétrico existe un grupo de reacciones de sustitución en donde uno de los productos es insoluble, y por ello, estos métodos tienen como base la formación de un precipitado, es decir: son aquellos en las cuales la especie que se está determinando forma un compuesto poco soluble con el titulante. Para llegar a formar una valoración de precipitación la reacción que se forma, se debe a un precipitado ligeramente soluble, el cual ha de satisfacer requisitos importantes:

- la velocidad de reacción entre el agente precipitante y la sustancia que ha de precipitar debe ser rápida.
- La reacción ha de ser cuantitativa y debe transcurrir conforme a una ecuación estequiométrica definida.
- Debe disponerse de un medio razonable simple y cómodo para identificar el punto en el cuál la cantidad de precipitante agregado es estequiométricamente equivalente a la sustancia que se precipite.
- Debe formar un producto de composición reproducible y de baja solubilidad.

Causas de Error en Volumétrica de Precipitación: <sup>(10)</sup>

- Las precipitaciones son generalmente lentas y no se inician de inmediato, muchos precipitados tienden a adsorber y por lo tanto a coprecipitar las especies tituladas o titulantes.

Puede adsorberse el indicador en el precipitado formado durante la titulación, el cual deje de funcionar en las cercanías del punto final.

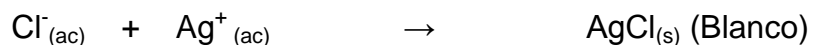
- Si el precipitado es altamente coloreado llegando a la formación de una solución lechosa, la detección visual de un cambio de color en el punto final, llega a ser imposible, la que puede complicar en alto grado la detección del punto final.

Dentro de las titulaciones de Precipitación se tiene las que usan como valorante el  $\text{AgNO}_3$ , por eso se les denomina **Métodos Argentométricos o Argentometría.**

Argentometría <sup>(7)</sup>

Fundamento:

El fundamento de la “Argentometría” es la reacción entre el Ion Plata y el Ion Cloruro.



Es decir que si se trata una solución de cloruro soluble, con otra porción de solución de Nitrato de Plata, puede aparecer nuevo precipitado, si es que aun queda Ion Cloruro libre, pero cuando ha desaparecido todo, una nueva gota de solución de Nitrato de Plata, no producirá más precipitado, siendo este el punto final de la reacción.



Para apreciar el punto final de la reacción de una manera más sencilla y rápida se añade un indicador que desarrolla distinto color al original cuando se alcanza el punto final en la valoración.

### **6.7.2. Solubilidad y factores que lo afectan** (4,12)

La solubilidad de un precipitado se incrementa con solutos que compiten por uno (o más) de los iones del sólido. El lector debería tener en cuenta que la existencia de equilibrios competitivos no altera de modo alguno la validez de las expresiones del producto de solubilidad o el valor numérico de la constante del producto de solubilidad.

Un precipitado que contiene un anión con propiedades básicas, un catión con propiedades ácidas, o ambos, tendrá una solubilidad que depende del pH. En el contexto de la química analítica esta propiedad puede emplearse para realizar separaciones que estén basadas en las diferencias de solubilidad.

También la solubilidad de un precipitado puede verse alterada en gran manera por la presencia de determinadas especies que reaccionaran con el anión o el catión del precipitado para formar un complejo estable.

Es un hecho experimental que un electrolito sin ningún ión común con un sólido poco soluble origine que la solubilidad de ese sólido sea mayor de lo que es en agua pura.

**Variables adicionales que afectan la solubilidad.** La solubilidad de un producto está afectada por la temperatura y la presencia de disolventes orgánicos. La mayoría de los sólidos absorben el calor a medida que se disuelven y, por lo tanto, son más solubles a temperaturas más altas. Por ello, las constantes del producto de solubilidad tienden a ser numéricamente mayor cuando mayor es la temperatura.

La adición de un disolvente orgánico tiende a que la solubilidad de la mayoría de las sustancias orgánicas sea mayor que en soluciones acuosas puras.

### **6.7.3. Diferentes clases de Indicadores para las titulaciones**

#### **Argentométricas <sup>(13)</sup>**

Los indicadores empleados para detectar el punto de equivalencia de las volumetrías de precipitación se pueden subdividir en tres clases:

1. Indicadores que forman precipitados coloreados
2. Reactivos específicos que dan lugar a la aparición de coloraciones
3. Indicadores de absorción.

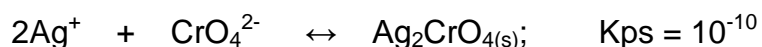
Antes de estudiar con más detalle estos tipos de indicadores es conveniente considerar brevemente el mecanismo de la formación de los precipitados, en particular en aquellos aspectos que influyen sobre los componentes de los indicadores.

Al agregar valorante B a una solución de A, tienden a formarse núcleos cristalinos cuando el producto de las concentraciones existentes  $[A][B]$  supera el valor de  $K_{ps}$ . El número de núcleos formados está relacionado con el grado de sobresaturación instantáneo alcanzado al mezclar las dos soluciones. Es función, por lo tanto, de la concentración de las especies reaccionantes y de la velocidad inicial con que se mezclan. Las adiciones posteriores de valorante producen generalmente el crecimiento de los núcleos cristalinos iniciales.

Es de esperar, por tanto, que si se mezclan muy lentamente soluciones muy diluidas se obtenga un número relativamente pequeño de partículas gruesas, mientras que la mezcla rápida de soluciones más concentradas conduzca, en general, a un gran número de partículas pequeñas, con frecuencia de tamaño coloidal. Aunque el peso de precipitado obtenido en cada caso tiene que ser el mismo, la superficie total de las partículas coloidales es en muchos ordenes de magnitud mayor que la de las partículas mayores.

1. Punto final indicado por la aparición de un precipitado coloreado. Si el compuesto BC es coloreado, la aparición de esta segunda fase se puede observar visualmente, lo cual en algunos casos sirve como indicación del punto de equivalencia de la valoración de A.

El ejemplo más conocido de este tipo es el del Cromato de Potasio, empleado como indicador en la valoración de iones cloruro con iones Plata.



El cloruro de plata es más soluble que el cromato de plata; por lo cual, cuando se agregan iones plata a una solución que contiene una concentración grande de cloruros y una pequeña de cromato, precipita primero el cloruro de plata.

El cromato de plata rojo aparece sólo cuando la concentración de ion plata en exceso llega a ser lo bastante grande para superar el valor del  $K_{ps}$  del cromato de plata.

Normalmente, la concentración de cromato agregada como indicador es de 0,005 M. Para formar un precipitado con esta concentración de ion cromato, la concentración de ion plata debe ser  $2 \times 10^{-5}$  M, puesto que:

$$[\text{Ag}^+]^2 = \frac{K_{ps}}{[\text{CrO}_4^{2-}]} = \frac{2 \times 10^{-12}}{5 \times 10^{-3}} = 4 \times 10^{-10}$$

En el punto de equivalencia de la valoración de  $\text{Cl}^-$  con  $\text{Ag}^+$  se tiene:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 1 \times 10^{-5}, \text{ puesto que: } [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 10^{-10}$$

La aparición del precipitado rojo ocurre, pues, después del punto de equivalencia.

## 2. Formación de complejos coloreados.

En el ejemplo precedente, la presencia del primer exceso de reactivo valorante se detecta gracias a la formación de un segundo precipitado, que es coloreado. El mismo resultado se puede conseguir si el reactivo valorante reacciona con el indicador formando un complejo coloreado soluble. Por ejemplo, en las volumetrías que se realizan con solución valorante de iones tiocianato, se emplea como indicador una sal de hierro (III), que revela la presencia del primer exceso de tiocianato por aparición de la coloración roja del complejo hierro (III)-tiocianato.



En la valoración directa de los iones plata con tiocianato, en solución ácida de ácido nítrico, se observa con frecuencia un punto final prematuro. Este puede atribuirse a la adsorción de un cierto número de iones plata sobre la superficie del precipitado. Este efecto se corrige fácilmente agitando vigorosamente la solución cerca del punto final.

## 3. Indicadores de adsorción.

Debido a la diferente naturaleza de las especies presentes en la capa primaria adsorbida antes y después del punto de equivalencia, la carga de las partículas

coloidales de los precipitados cambia de signo en las proximidades de dicho punto. Por ejemplo, el AgCl en presencia de un exceso de  $\text{Ag}^+$  es positivo; en presencia de un exceso de  $\text{Cl}^-$  es negativo.

En virtud de esta carga de la capa primaria adsorbida son atraídos los iones de signo opuesto que se hallan en la solución, y se constituye una capa de adsorción secundaria difusa.

Muchos colorantes orgánicos existen en forma iónica, por lo cual pueden formar parte de esta capa secundaria. En ciertos casos, al ser adsorbidos, los colorantes experimentan un cambio de color definido. Si el colorante es adsorbido más fuertemente en lado de punto de equivalencia que en el otro, este viraje definido puede servir para la detección sensible del punto final de la valoración.

#### **6.7.4. Curva de valoración** <sup>(12)</sup>

Las curvas de valoración son muy útiles para seleccionar los indicadores y para estimar el error de valoración asociado con el uso de un indicador dado. Corrientemente el valor  $p$  (potencial) para el catión reaccionante se representa en función del volumen del compuesto que se valora.

Las curvas de valoración por precipitación se deducen fácilmente a partir de los datos del producto de solubilidad y coinciden estrechamente con las curvas obtenidas en el laboratorio.

En la zona próxima al punto final, existe un exceso de analito; aquí normalmente se supone que la contribución de la pequeña solubilidad del precipitado es despreciable y que la concentración del analito en el equilibrio es igual a su concentración formal.

Existe una situación comparable después del punto de equivalencia, donde el valorante se encuentra en exceso.

Finalmente, en el punto de equivalencia, la única fuente de las dos especies reaccionantes es el producto poco soluble; las concentraciones de estos iones se calculan fácilmente a partir de la constante del producto de solubilidad.

#### **6.7.5. Detección visual del punto final en Argentometría <sup>(10)</sup>**

En una titulación por precipitación, el indicador es una sustancia que produce con el titulante una reacción de precipitación, que va acompañada de un cambio de color, y que esto ocurre a un valor de pH cercano al del punto de equivalencia.

El punto final de una reacción en los análisis por métodos de precipitación puede determinarse de tres formas:

- Añadiendo una solución tipo a la solución de la sustancia por analizar, hasta que no se forme precipitado Ejemplo: Determinación del Ion Cloruro, con solución tipo de Nitrato de Plata.

- Añadiendo solución tipo a una sustancia transparente de la sustancia por analizar, hasta que se forme el precipitado.
- Mediante la adición de un indicador apropiado.

Existen tres métodos diferentes para la determinación de Haluros:

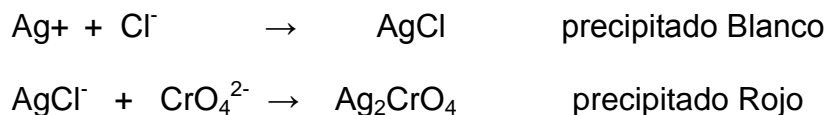
- Método de Morh: Formación de un precipitado coloreado.
- Método de Volhard: Formación de un compuesto coloreado
- Método de Fajans: Método con indicador de absorción.

#### 6.7.6. Método de Mohr <sup>(7)</sup>

Fundamento.

Se considera un método directo, para determinar iones cloruros y bromuros de metales alcalinos, Magnesio y Amonio el cual consiste en: si a una solución neutra de Cloruros se agrega solución valorada de Nitrato de Plata, en presencia de una pequeña cantidad de solución de Cromato de Potasio al 5%, que actúa como indicador, en el punto final, los iones Cromato se combinan con los iones Plata, para formar Cromato de Plata rojo, escasamente soluble.

El Cromato de Plata se forma por adición de un ligero exceso de Nitrato de Plata, sólo después que prácticamente ha sido precipitado el ion Cloruro en forma de Cloruro de Plata.



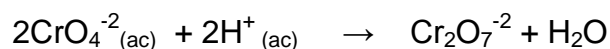


Para corregir el error de valoración debe llevarse a cabo un blanco que contenga solamente los reactivos ( $\text{H}_2\text{O}$  (destilada) + indicador); para asemejarse a la turbidez en la muestra, se recomienda agregar  $\text{CaCO}_3$  al blanco.

Condiciones del Método:

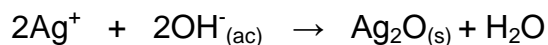
- El valor de pH debe estar entre los valores  $7 < \text{pH} < 10$

Si  $\text{pH} < 7$  es decir tenemos un medio Acido.



Se formaría Ion Dicromato, impidiendo que se forme  $\text{AgCrO}_4$  y que nos indique el punto final.

Si  $\text{pH} > 10$  es decir tenemos un medio Básico.



Se formaría un precipitado oscuro de Oxido de Plata, lo que también impediría ver el punto final.

- El método debe realizarse en medio neutro o débilmente alcalino.

- El método se debe realizar a temperatura ambiente ya que a temperaturas mayores aumenta la solubilidad del  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ .

Este método es empleado para reconocer Cloruros, pero no es confiable para yoduros

### 6.7.7. Método de Volhard <sup>(7)</sup>

Fundamento.

Método de valoración indirecta, utilizada para la determinación de Plata y compuestos de Plata, Aniones que se precipitan con Plata como Cloro, Bromo, Yodo, SCN<sup>-</sup>.

Se utilizan 2 soluciones valoradas, una de AgNO<sub>3</sub> y otra de KSCN las cuales consisten en:

Dos veces una primera valoración, a una solución de cloruros se agrega un exceso cuidadosamente medido de solución de Nitrato de Plata estándar y una cantidad apropiada de Acido Nítrico, más la solución de Sulfato Férrico Amónico, todos los iones Cl<sup>-</sup> han reaccionado, quedando Plata en exceso; luego se dispone a una segunda valoración.

Para saber cual es el punto final se agrega indicadores de iones Fe<sup>+2</sup> el cuál formará:



Se utiliza el hecho de que el Ion ferrico en medio acido forma un complejo de color rojizo con el Ion Tiocianato. Esta será una valoración por retroceso o retrovaloración.

En los Yoduros, el problema de remoción del precipitado no es de consecuencia como en la determinación del Cloruro, pues la solubilidad de los precipitados son del mismo orden que del Tiocianato de Plata.

En la valoración de yoduro, la sal Ferrica que se emplea como indicador no debe de agregarse, sino hasta que exista Plata en exceso, pues el Yoduro en solución reacciona con el Ion Ferrico.



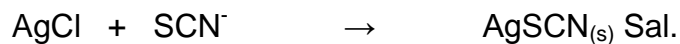
Condiciones del Método.

- A valores de pH entre  $1 < \text{pH} < 2$ .

Es decir medio fuertemente acido, para evitar que ocurra precipitaciones de:

Arseniatos	}	los cuales precipitan en medio básico o medio neutro
Oxalatos		
Carbonatos		

- El precipitado de AgCl debe mantenerse coagulado y aislado del resto de la solución antes de la valoración con  $\text{SCN}^-$



Si ocurre esta reacción no podría observarse con exactitud el punto final ya que la metástasis nos daría error.

Debe evitarse la metástasis:

- Filtrando el AgCl y luego titulando el filtrado más las aguas de lavado.
- Por calentamiento, coagulando el AgCl.
- Recubriendo el precipitado con Nitrobenceno.

### 6.7.8. Método de Fajans <sup>(7)</sup>

Fundamento.

El método de Fajans para los Cloruros es uno de los mejores para la determinación volumétrica de este Ion el cuál es un método directo en donde se utiliza como valorante el  $\text{AgNO}_3$  y como indicador Fluoresceína (HFI); el método consiste en:

- Al inicio de la reacción, es decir con las primeras gotas de valorante se formara:



Se adsorberán los iones comunes al precipitado y que están en mayor cantidad.

Se llega al punto de equivalencia o estequiométrico cuando todo el  $\text{Cl}^-$  adsorbido reacciona con el  $\text{Ag}^+$  y forman AgCl.

Después del punto de equivalencia al agregar 1 ó 2 gotas de  $\text{AgNO}_3$ , al ser adsorbidos los iones  $\text{FI}^-$  del indicador, se observará el punto final que estará dado por un color rosado debido a la formación de Fluoresceinato de Plata.



Condiciones del Método:

- pH del medio debe ser entre  $7 < \text{pH} < 10$

Si el  $\text{pH} < 7$  o sea en medio ácido.



Al aumentar H, disminuye los iones  $\text{FI}^-$  y esto impedirá la formación de Fluoresceinato de Plata.

- Debe mantenerse una alta dispersión del precipitado.

Este tipo de precipitado tiene la tendencia a flocular o coagular, y no es deseable esta coagulación, ya que se desea tener una gran superficie de contacto.

Para la titulación inversa (solución de Cloruro que se agrega a la del Nitrato de Plata) un indicador conveniente es la Tartrazina.

En el punto final, la solución casi incolora toma un color azul.

### 6.7.9. Aplicaciones <sup>(13)</sup>

Entre las sustancias que normalmente se determinan por esta técnica se cuentan los iones plata, mercurio, y zinc; los haluros fluoruro, cloruro, bromuro y yoduro, los sulfatos y los arseniatos.

Todos los procedimientos se hallan sujetos a interferencias debidas a las otras especies capaces de formar con el valorante compuestos poco solubles o complejos.

En principio, parece que debería ser posible extender considerablemente el número de aplicaciones de esta técnica, pues existen en la bibliografía química muchísimos métodos de análisis gravimétricos basados en la formación y el aislamiento de compuestos poco solubles.

No obstante, en la práctica, pocas de estas reacciones de precipitación cumplen con todos los requisitos señalados. Por ejemplo, con el relativo a que la velocidad de la reacción debe ser grande. En muchas reacciones de precipitación, la velocidad con la que se alcanzan las condiciones del equilibrio de solubilidad es decididamente pequeña. Ello importa poco en el análisis gravimétrico, donde se puede dejar la solución durante horas si es necesario que se establezca rápidamente el equilibrio para poder seguir con exactitud y rigor las variaciones de concentración.

En algunos casos, se soslaya el problema de que una reacción sea lenta, empleando la técnica de valoración por retroceso. Se agrega un exceso de reactivo precipitante y se deja un tiempo para que se complete la formación del compuesto poco soluble; a continuación, se determina el exceso de precipitante valorándolo con una solución patrón de otro reactivo.

Un segundo requisito exige que toda reacción volumétrica transcurra de un modo estequiométrico exacto. A partir de soluciones acuosas complejas, pocos precipitados de interés analítico se forman con el alto grado de pureza y con la composición definida que son necesarios para que las volumétrías sean correctas. En análisis gravimétrico, los procesos de purificación constituyen una parte esencial de todos los procedimientos, puesto que todos los precipitados tienden a adsorber cantidades considerables de iones extraños. En volumetría, en la mayoría de los casos no es posible corregir las complicaciones introducidas por los fenómenos de sorción por los precipitados.

El tercer requisito de las reacciones volumétricas es el de que existan indicadores adecuados. Hasta la fecha, el número de indicadores visuales existen para reacciones de precipitación es extremadamente limitado, pero, en cambio, se dispone de procedimientos instrumentales satisfactorios para muchos casos en que los indicadores visuales no se comportan correctamente.

En resumen, la tendencia que presentan las reacciones de precipitación a transcurrir con lentitud y a producir precipitados no estequiométricos pone un límite al campo de aplicación de esta técnica analítica.

## **6.8 UNIDAD 7: VALORACIONES CON FORMACIÓN DE COMPLEJOS <sub>(10,11)</sub>**

### **OBJETIVO:**

Proporcionar al estudiante los fundamentos teóricos y prácticos en los que se basa este método

### **OBJETIVOS ESPECIFICOS:**

- Dar a conocer a los estudiantes las valoraciones con EDTA y sus principales causas de error
- Interpretar el equilibrio que se da en este tipo de valoraciones Complejométricas
- Dar a conocer a los estudiantes la aplicabilidad de las valoraciones Complejométricas.

En estas titulaciones se formarán complejos a partir de un Agente Quelante, El cual se forma por un Agente Orgánico que tiene dos o más grupos capaces de formar complejos con un Ion metálico.



Se dice que los iones complejos son compuestos constituidos por un ión metálico con otros iones o moléculas. Las partes del complejo se mantienen unidas mediante uniones covalentes coordinadas en las cuales el ión o molécula, son diferentes del ión metálico central.

La teoría de Lewis es la que por lo general se considera como la más aplicable en esta titulaciones Complejométricas

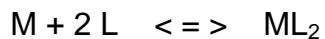
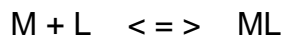
Se puede decir que el ión metálico central actúa como ácido de Lewis y los otros iones o moléculas (Agentes complejantes) como bases de Lewis.

#### 6.8.1. Cuadro No 4. Teoría Ácido-Base según Lewis <sup>(13)</sup>

TEORIA	ACIDO	BASE	NEUTRALIZACION
Lewis	Sustancia que tienden a aceptar pares de electrones	Sustancias que tienden a ceder pares de electrones	Sustancias con enlace Covalente coordinado.

#### 6.8.2. Concepto de equilibrio de formación de Complejos y Generalidades <sup>(11,17)</sup>

Supongamos un metal,  $M$ , en concentración inicial  $C_M^0$ , que forma dos complejos sucesivos con un ligando,  $L$ , en concentración inicial  $C_L^0$ . Para simplificar la notación, no consideraremos las cargas. Los equilibrios a tener en cuenta serán:



Y las especies  $M$ ,  $L$ ,  $ML$  y  $ML_2$ .

Tendremos cuatro incógnitas y necesitaremos cuatro ecuaciones, estas serán las dos constantes de formación y los balances de masas del metal y del ligando:

$$(1) \quad C_M^0 = [M] + [ML] + [ML_2]$$

$$(2) \quad C_L^0 = [L] + [ML] + 2 [ML_2]$$

En los problemas de formación de complejos en los que no intervenga ni  $[H^+]$ , ni  $[OH^-]$ , no es necesario recurrir al balance de cargas.

Para resolver el sistema de ecuaciones del ejemplo anterior, lo reduciremos a una sola ecuación en función de la concentración de ligando libre  $[L]$ . A partir de las constantes de equilibrio:

$$(3) \quad [ML] = \beta_1 [M] [L]$$

$$(4) \quad [ML_2] = \beta_2 [M] [L]^2$$

Y del balance de masas del metal:

$$(5) \quad C_M^0 = [M] + \beta_1 [M] [L] + \beta_2 [M] [L]^2$$

Por lo que:

$$(6) \quad [M] = C_M^0 / (1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2)$$

Finalmente en el balance de masas del ligando:

$$(7) \quad C_L^0 = [L] + \frac{\beta_1 [L] + 2 \beta_2 [L]^2}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2} C_M^0$$

En este caso la única simplificación que puede realizarse es suponer que sólo dos especies predominan. Si esta suposición no fuese correcta, debería recurrirse al cálculo numérico. En principio, si los complejos son lo suficientemente fuertes, las especies que predominarán vendrán dadas por el cociente  $C_L^0 / C_M^0$ .

La mayoría de los iones metálicos reaccionan como donadores de pares de electrones formando complejos o compuestos de coordinación. La especie donadora, es llamada **Ligando**; debe tener disponibilidad al menos un par de electrones no compartidos para formar el enlace. El agua, el Amoniaco y los iones de halogenuros son los ligandos más comunes. Dentro de los tipos de Ligandos tenemos:

-Ligandos Monodentados: Poseen un posible sitio de coordinación (enlace simple) entre ellos tenemos iones Haluro,  $NH_3$

-Ligandos Bidentados: poseen dos sitios de coordinación, entre ellos tenemos: Etilendiamino el cual reacciona con el  $Zn^{+2}$  y  $Ni^{+2}$ .

- Ligandos Multidentados: como el ácido Etilendiaminotetraacético (EDTA)

Para que dicho proceso se lleve a cabo, es necesario que se de un enmascaramiento o purificación de las sustancias mediante la adición de un reactivo apropiado, que impide la acción de las sustancias interferentes.

### **6.8.3. Condicionalidad<sub>(10)</sub>**

#### **Labilidad y estabilidad de los complejos**

Entre las reacciones químicas que sirven para hacer determinaciones volumétricas son aquellas implican la formación de complejos

Para que una reacción sea adecuada para este tipo de valoración, debe cumplir los mismos requisitos generales que todas las de los otros métodos volumétricos.

Esto es:

-La reacción de formación de complejos ha de ser rápida. Labilidad

-Transcurra conforme a una estequiometría definida

-Posea características definidas para la aplicación de los diferentes sistemas de determinación del punto final

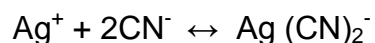
La formación o disociación de muchos iones complejos esta caracterizada por una velocidad de reacción muy pequeña. Los que así se comportan se denominan complejos inertes o no lábiles. Entre los iones metálicos que suelen formar complejos de este carácter se encuentran el cromo (III), el cobalto (III) y el platino (IV). Existen otros complejos en los que, por el contrario, las reacciones de desplazamiento o sustitución de los ligandos tienen lugar en unos minutos, a la temperatura ambiente y a concentraciones del orden de 0,1 M, los cuales se denominan convencionalmente complejos lábiles. El grupo de metales que se caracteriza por formar complejos lábiles incluye cobalto (II), cobre, plomo, bismuto, plata, cadmio, níquel, zinc, mercurio y aluminio.

Los estudios cinéticos indican que los factores que influyen sobre la labilidad de los complejos metálicos son la estructura electrónica, la carga y el tamaño del Ion metálico central. Así, es importante distinguir cuidadosamente entre labilidad e inestabilidad.

La estabilidad o inestabilidad vienen determinadas por la diferencia entre las energías libres de las sustancias reaccionantes y de los productos. En cambio, la labilidad se refiere exclusivamente a la cinética del proceso.

Otro problema igualmente importante en las volumetrías complejométricas es el de la estequiometria de la reacción.

Entre estos esta la formación del Ion complejo bastante estable como lo es el Cianuro de Plata.



Al Ion metálico del complejo y que es en un acido de Lewis se la llama "Átomo central" y a los elementos unidos al átomo central se les llama "Ligandos" y al numero de enlaces que pueda formar el átomo metálico central se le llama "Número de coordinación" del metal o "Ion Metálico Central"

En el ejemplo anterior tiene así:

$\text{Ag}^+$  = Átomo central

$\text{CN}^-$  = Ligandos

2 = Numero de coordinación

Al átomo central le llamamos acido de Lewis por que es capaz de recibir pares electrónicos y a los Ligandos bases de Lewis quienes aportan los pares electrónicos, la formación de un complejo es una reacción acido-base de Lewis.

Cuando el complejo sufre reacciones de sustitución con mucha rapidez se dice que el complejo es LABIL.

Si el complejo no hace con rapidez su sustitución, si no que lo hace lentamente, se le llama NO LABIL O INERTE.

Las moléculas de los iones que actúan como Ligandos por lo general poseen algún elemento electronegativo como Nitrogeno-Oxígeno- halógeno.

A cada etapa le corresponde una constante de equilibrio, denominada constante de formación sucesiva y designada por  $K_n$ . En el presente ejemplo, el subíndice  $n$  es igual al número entero que corresponde a la adición de la  $n$ -ésima molécula de amoníaco al complejo que contiene ya  $(n - 1)$  ligandos de esta clase. Así,

$$K_1 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_3^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}][\text{NH}_3]} = 10^{4.1}$$

$$K_3 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}][\text{NH}_3]} = 10^{2.9}$$

Para describir los equilibrios procedentes se usan también las constantes de formación global, designada por  $\beta_n$ , donde el subíndice  $n$  da ahora el número total de ligandos adicionados al Ion metálico inicial. Por ejemplo,  $\beta_4$  se refiere a la adición de cuatro moléculas de amoníaco a un Ion  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ , y su expresión es:

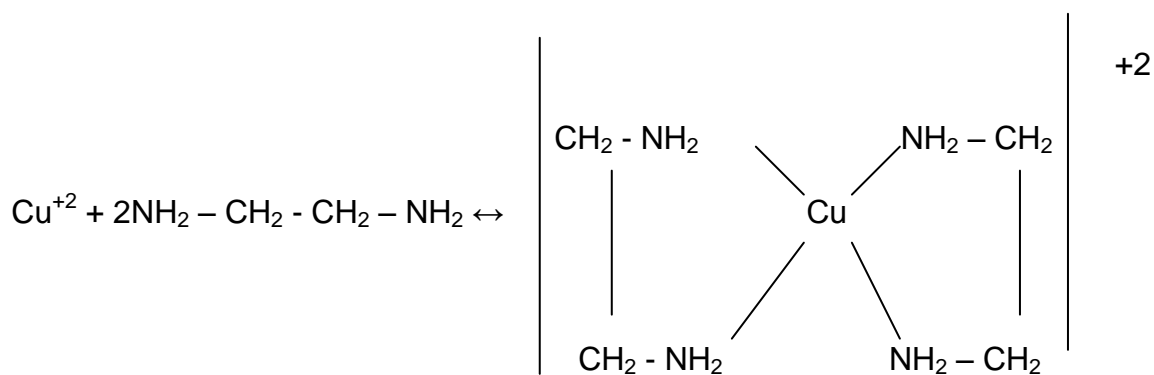
$$\beta_4 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}][\text{NH}_3]^4} = 10^{12.6}$$

La relación entre las constantes sucesivas de formación y las constantes globales es bien sencilla:

$$B = K_1; \quad \beta_2 = K_1 K_2; \quad \beta_3 = K_1 K_2 K_3; \quad \beta_n = K_1 K_2 \dots K_n$$

En este ejemplo, cada molécula de amoníaco ocupa sólo una posición de coordinación; luego, el amoníaco es un ligando monodentado. Otros ligandos monodentados típicos son los iones cloruro, bromuro, ioduro, tiocianato e hidróxido.

Los Ligandos que poseen un solo par electrónico sin compartir, el caso del:  $\text{NH}_3$  se les llama “Unidentados”, los que tienen dos grupos capaces de formar dos enlaces con el Átomo central se les llama “Bidentados”. Ejemplo: Etilendiamina, posee dos Átomos de N que tienen un par de electrones sin compartir.



Cuatro anillos heterocíclicos que se forman por la interacción de un Ion metálico, con dos o más grupos funcionales del mismo Ligando se les llama “**Quelato**” o **Polidentados**



#### 6.8.4. Indicadores Métalocrómicos<sup>(10)</sup>

Es preciso que el indicador sea de color intenso cuando este enlazado con el metal o cuando este libre, a esta propiedad que posee los indicadores se le denomina **Métalocrómicos**.

Dentro de los indicadores Métalocrómicos utilizados en las titulaciones Complejométricas se tienen:

- Negro de Ericromo T (NET), el más utilizado
- Calcon
- Naranja de Xilenol
- Murexida

Los indicadores utilizados son diversos compuestos orgánicos que forman complejos fuertemente coloreados con los iones metálicos. Los complejos ión metálico- Indicador deben ser estables pero menos que el complejo metal-EDTA, con el objeto de poder observar un cambio de color notable por el desplazamiento del ligando del complejo metal-Indicador.

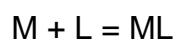
Diversos indicadores con iones metálicos son usados como detectores del punto final en valoraciones con EDTA, de los más comunes se tiene el Negro de Ericromo T (NET).

El NET es bien inestable en solución acuosa y para obtener un cambio de color adecuado las soluciones se preparan antes de ser utilizadas o en su lugar sólido.

Actualmente se utiliza también la “Calmagita”, la cual es estable en soluciones acuosas y puede sustituir al NET. El problema de estos indicadores es que el complejo  $\text{Ca}^{+2}$  y la Calmagita, es demasiado débil para que ocurra cambio de color adecuado a pH 10.

Pero el problema es que debido a los cambios de pH que suceden el cambio de color sucede antes del punto de equivalencia y esto lo hace no utilizable.

La reacción general de la formación de complejos se establece como sigue:



$$K_{\text{ef}} = [ML] / [M] [L]$$

Despejando M:

$$[M] = (1 / K_{\text{ef}}) ([ML] / [L])$$

Si aplicáramos logaritmo (-):

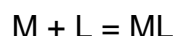
$$-\log [M] = -\log (1 / K_{\text{ef}}) -\log ([ML] / [L])$$

$$pM = +\log (K_{\text{ef}}) +\log ([L] / [ML])$$

Se puede comparar con la reacción de Henderson-Hasselbalch.

### 6.8.5. Valoraciones con EDTA<sub>(10)</sub>

En las reacciones químicas que se producen están en relación 1:1 en las que se forman complejos solubles de la siguiente forma:



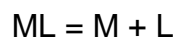
Donde:

M = Cation metálico central

L = Ligando

ML = Complejo formado

En el caso que la reacción sea de formación se menciona que es “Estabilidad” y en el caso contrario que es la destrucción del complejo formado será:



O sea inestabilidad y sus expresiones del equilibrio son:

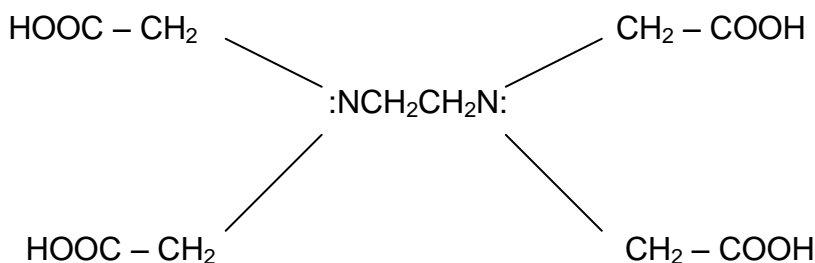
$$K_{\text{est}} = [ML] / [M][L] \qquad K_{\text{inest}} = [M][L] / [ML] \qquad \text{ó}$$

$$K_{\text{est}} = 1 / K_{\text{inest}} \qquad K_{\text{inest}} = 1 / K_{\text{est}}$$

En forma cuantitativa se puede decir que la reacción es completa si  $K_{\text{est}} = 10^8$ , es decir que su titulación es factible.

Por lo general los Agentes titulantes en su mayoría son elementos electronegativos y con la capacidad de ceder pares electrónicos, como por ejemplo: aquellas moléculas que contengan átomos de Oxígeno o Nitrógeno y que son estables en una gran variedad de metales.

Existen Ligandos multidentados de mucha importancia en la aplicación de valoraciones Complejométricas, en las cuales utilizan como titulante el ácido Etilendiaminotetraacético (EDTA), que es estable con un gran número de iones polivalentes, cuya formula estructural es la siguiente:



**Figura No 13. Formula estructural del EDTA**

Cada uno de los átomos de hidrogeno en los grupos carboxílicos (-COOH) experimentan disociación ácida.

Debido al uso de estos Agentes titulantes se les llama **“QUELON”**, a los compuestos “Quelatos metálicos” y a las titulaciones “Quelométricas”.

El EDTA es un ligando hexadentado que se puede combinar con un Ion metálico mediante sus dos Nitrógenos y los cuatro grupos carboxílicos.

Para comodidad el EDTA en las reacciones químicas se puede abreviar como  $H_4Y$  y los complejos se escriben:  $CoY^{-2}$ ,  $CuY^{-2}$ ,  $FeY^{-2}$ ,  $CaY^{-2}$ ,  $MgY^{-2}$ .

Cuando las soluciones a titular son bastante acidas el  $H_4Y$  puede ocurrir la protonización parcial del EDTA, sin romper el complejo metálico, formándose subsecuentemente diferentes especies como ejemplo:  $CuHY^{-}$ .

Pero en condiciones normales se pueden los 4 hidrógenos, cuando el EDTA se combina con un Ion metálico. En el caso que intervengan iones  $ON^{-}$  este penetra la esfera de coordinación del metal y existen diversidad de complejos como el  $Cu(ON)Y^{-3}$ .

En las titulaciones quelométricas existen varias constantes de equilibrio para los diversos iones metálicos y quelones como el EDTA, a partir de una reacción general obteniéndose la “**Constante de estabilidad absoluta**” o “**constante de formación absoluta**”, estas se ven afectadas por el pH.

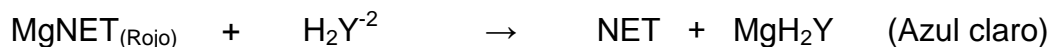
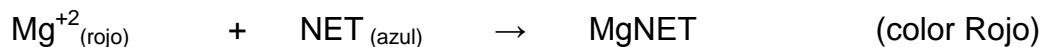
La sal disódica  $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ , es un reactivo de uso común que sirve como materia prima para la preparación de soluciones de EDTA estándares que son las que se utilizan en las valoraciones.

## METODOS DE VALORACION CON EDTA: (2,11)

- **Valoración Directa:** Cuando se agrega el titulante directamente a la sustancia a valorar, manteniendo un pH generalmente de 9-10. La solución buffer utilizada es  $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_4\text{OH}$  y como indicador el NET.

Se puede determinar por lo menos 25 iones metálicos utilizando indicador de iones metálicos. En este tipo de titulación se agregan agentes formadores de complejos como Citrato con el fin de evitar la precipitación de los iones en forma de Hidróxidos.

Entre los cationes que se pueden valorar de manera directa  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  formándose el complejo:



La dureza del agua, Ca y Mg se puede determinar en forma directa con EDTA utilizando NET o Calmagita.

- **Valoración Indirecta o Retroceso:** Se utiliza cuando la reacción entre el Cation y el EDTA es lenta o cuando no se cuenta con un indicador adecuado. En esta

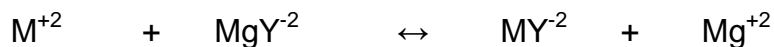
situación se adiciona un exceso de EDTA y el exceso se titula con una solución estándar de Magnesio empleando Calmagita como indicador.

El complejo Mg-EDTA, tiene baja estabilidad y el catión que se determina, no solo desplaza el Mg. Hay casos que no hay indicador satisfactorio o el ion metálico forme complejo con el EDTA muy lentamente.



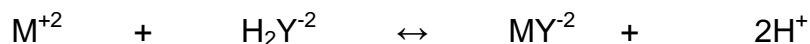
**- Titulación por Desplazamiento:** Este tipo de valoraciones se utilizan cuando la reacción entre el Catión y el EDTA es lenta o no se cuenta con el indicador adecuado para el ión metálico que se va a determinar.

En este tipo de valoraciones se utiliza en exceso una solución que contenga el complejo EDTA-Mg y el Catión  $\text{M}^{+2}$ , desplaza al Mg del complejo:



Y el Mg así desplazado se valora con el EDTA estandarizado, utilizando Calmagita como indicador.

**- Valoraciones Alcalimétricas:** En una valoración Alcalimetría se le añade un exceso de  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$  en una solución neutra del catión que se analiza:



Los iones  $H^+$  liberados se valoran posteriormente con una solución patrón de una base.

Errores involucrados en las titulaciones con EDTA: <sup>(11)</sup>

Se ha determinado que en las valoraciones complejométricas, tienen una gran relación la carga del catión y el pH a que se realiza la valoración.

1. Los complejos de EDTA con cationes divalentes son muy estables a un rango de pH alcalino y ligeramente ácido.
2. Los complejos de interés trivalentes son estables a un rango de pH 1 ó 2.
3. Los cationes cuadrivalentes son frecuentemente más estables si el pH es menor de 1.

Esta versatilidad del EDTA puede crear ERRORES metódicos cuando las constantes de estabilidad, la  $K_1$  y  $K_2$  son tan cercanas que no se pueden diferenciar.

Debido a esto, se presentan varios errores que pueden ocurrir en las titulaciones con EDTA y que se pueden listar de la siguiente forma:

1. Impurezas en los reactivos usados en el análisis.
2. Impurezas en el Agua, usada como solvente en la determinación.
3. Impurezas en el almacenamiento de las soluciones de EDTA. Estos pueden ser, los frascos de vidrio que podrían ser Borosilicato, es que los cationes liberados

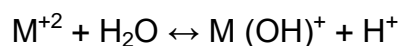


son comúnmente usados como recipientes para las soluciones y son más satisfactorios, el uso de recipientes de plástico que no que no son afectados para las sustancias químicas en solución.

4. Muchos de los indicadores son muy inestables y se deterioran en poco tiempo.

#### **6.8.6. Efecto de la Hidrólisis**<sup>(10)</sup>

La hidrólisis de los iones metálicos puede competir con el proceso de titulaciones quelométricas. La elevación de pH hace que este efecto sea peor al desplazarse hacia la derecha el equilibrio de la reacción.



Una hidrólisis extensa puede llevar a la precipitación de hidróxidos que reaccionan lentamente con el EDTA, aun las consideraciones del equilibrio favorezcan la formación del quelonato metálico con frecuencia no están alcanzando las constantes de hidrólisis adecuadas y por ello no se pueden calcular estos efectos con exactitud ya que variando los valores de pH en las titulaciones de diversos iones metálicos con el EDTA.

Las constantes de hidrólisis se utilizan para predecir si la precipitación puede ocurrir aunque a menudo las constantes son inexactas para la hidrólisis metálica.

### 6.8.7. Enmascaramiento <sup>(12,13)</sup>

En las soluciones que contienen algún ión metálico pueden estar presentes otras sustancias que no son Quelones y que podrían formar complejos con el metal y de esta forma compiten con la reacción de la titulación.

En realidad esta formación de complejos algunas veces se utilizan deliberadamente para evitar interferencias y en este caso le llamamos “Efecto enmascarante” a la acción de la sustancia que forma el complejo.

Se define el enmascaramiento como un proceso de eliminación de interferencias por el cual una sustancia es transformada de tal modo que se impiden algunas de sus reacciones normales, sin que se proceda a la separación física real de dicha sustancia ni de sus productos de reacción.

Por ejemplo, la adición de ácido tártrico o de ácido cítrico a una solución que contiene hierro (III) impide que éste precipite al adicionar amoníaco. El hierro (III) ha sido enmascarado por formación de un complejo soluble con el ácido hidroxicarboxílico.

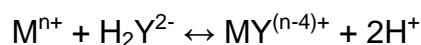
El desenmascaramiento es el proceso por el cual la sustancia es liberada de su forma enmascarada, y vuelve a adquirir su capacidad de participar en ciertas reacciones. Así, al determinar el contenido en zinc de un mineral por valoración con EDTA, un paso previo es la adición de iones cianuro que actúan como reactivo enmascarante de los iones zinc y de todos los otros iones metálicos

que forman complejos cianuros estables. En el paso final del procedimiento, el zinc tiene que ser «desenmascarado» para poder valorar. Un modo de conseguirlo es por tratamiento con formaldehído, compuesto que descompone los complejos de zinc y de cadmio, pero no los complejos más estables.

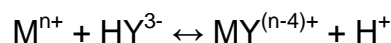
### 6.8.8. Importancia del pH en las valoraciones Complejométricas<sub>(10)</sub>

La concentración de  $Y^{4-}$  presente en una solución es función del pH de ésta. Las cuatro constantes de disociación sucesivas del ácido  $H_4Y$  son:  $K_1 = 10^{-2}$ ,  $K_2 = 2,16 \times 10^{-3}$ ,  $K_3 = 6,92 \times 10^{-7}$  y  $K_4 = 5,5 \times 10^{-11}$ ; a partir de estos valores se puede calcular la distribución de las diversas especies del EDTA a cada valor particular del pH de la solución. A  $pH > 12$ , prácticamente todo el EDTA está presente como anión tetravalente  $Y^{4-}$ ; alrededor del pH 8 predomina la especie  $HY^{3-}$ ; mientras que a pH 4,4 la solución contiene principalmente iones  $H_2Y^{2-}$ .

La mayor parte de las valoraciones con EDTA se realizan en soluciones neutras o básicas, en las que las especies predominantes son  $H_2Y^{2-}$  y  $HY^{3-}$ . Durante la valoración, los protones y el ión metálico compiten entre sí para combinarse con el quelón, de modo que la reacción global se puede escribir de las formas siguientes:



Ó bien

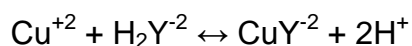


Según el pH exacto de la solución.

Al tener regulado el pH a un valor constante se favorece la detección del punto final, puesto que entonces el salto de pM en el punto de equivalencia resulta prácticamente idéntico de un análisis a otro.

A cualquier pH dado, solo una fracción del EDTA en exceso esta presente en forma de la especie  $Y^{4-}$ . Por lo que se tiene que tener un gran cuidado en el control del pH y tener un gran cuidado al agregar el EDTA.

Es claro que la  $K_{abs}$  no se puede discernir directamente la tendencia de formación de un Quelato metálico a un cierto valor de pH. Si el pH fuese igual a 4 la especie predominante del EDTA sería  $H_2Y^{-2}$  y la reacción con metal como el Cobre se puede escribir como:

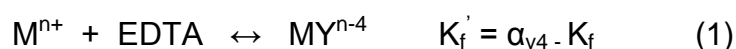


Si el pH baja el equilibrio se desplaza en contra de la formación del  $CuY^{-2}$  y podría suceder que si el pH es muy bajo la valoración del Cobre con EDTA, no sería posible.

Cuando se requiere la aplicación de pH en las titulaciones complejométricas se da  $K_{ef}$ . El termino  $K_{ef}$  recibe el nombre de constante efectiva o constante condicional de formación o de estabilidad; varia con el pH y es útil porque pone de manifiesto la tendencia de un ión metálico a formar el quelonato en las condiciones de pH particulares impuestas a la solución.

### 6.8.9. Curvas de valoración <sup>(4)</sup>

En esta sección se calcula la concentración de ión metálico libre en el transcurso de la titulación de un catión metálico con EDTA. Esto es análogo a la titulación de un ácido fuerte con una base débil. El ión metálico desempeña el cometido del H<sup>+</sup>, y el EDTA el de la base. La reacción de titulación es:



Si  $K_f'$  es grande, puede considerarse que la reacción es completa en cada punto de la titulación

La curva de titulación se divide en tres regiones:

#### Región 1: Antes del punto de Equivalencia

En esta región existe un exceso de M<sup>n+</sup> en la solución después de que el EDTA agregado se ha consumido. La concentración de metal libre es igual a la del exceso de M<sup>n+</sup> que no ha reaccionado. La disociación de MY<sup>n-4</sup> es despreciable.

#### Región 2: En el punto de Equivalencia

Existe exactamente tanto EDTA como ión metálico en la solución. Esta última puede tratarse como si fuera el resultado de la disolución de MY<sup>n-4</sup> puro. La ligera disociación de MY<sup>n-4</sup> genera una pequeña cantidad de M<sup>n+</sup>:



En esta reacción, EDTA representa la concentración total de EDTA libre en todas sus formas. En el punto de equivalencia,  $[M^{n+}] = [EDTA]$ .

### **Región 3: Después del punto de Equivalencia**

Ahora se tiene un exceso de EDTA, y virtualmente todo el ión metálico se encuentra en la forma  $MY^{n-4}$ . La reacción (1) sigue rigiendo la concentración de  $M^{n+}$ . Sin embargo, la concentración de EDTA libre puede igualarse a la del exceso de EDTA agregado después del punto de equivalencia.

#### **6.8.10. Aplicaciones <sup>(13)</sup>**

El EDTA forma quelatos, prácticamente, con todos los cationes y se han desarrollado métodos basados en esta propiedad para el análisis de la mayoría de los cationes. A primera vista podría parecer que el reactivo carece totalmente de especificidad; no obstante, se puede conseguir una notable selectividad regulando el pH del medio así como usando reactivos complejantes auxiliares. Por ejemplo, generalmente es posible valorar cationes trivalentes sin interferencia de las especies divalentes manteniendo el pH del medio máximo a uno; bajo estas condiciones, los quelatos divalentes menos estables no se forman de manera significativa; mientras que los iones trivalentes se complejan cuantitativamente.

De una manera análoga, los quelatos de iones tales como cadmio y cinc son suficientemente estables para permitir la valoración en una solución tamponada a pH 7, con negro de ericromo T como indicador.

El ión magnesio, si está presente no interfiere porque la formación del quelato Mg-EDTA es despreciable a este pH. Finalmente, la interferencia de un determinado catión se puede, con frecuencia eliminar usando un agente enmascarante, un ligando auxiliar que forma preferentemente complejos muy estables con la posible interferencia.

Por ejemplo, el ión cianuro es un agente enmascarante útil que permite la valoración de iones magnesio y calcio en presencia de iones tales como cadmio, cobalto, cobre, níquel, cinc y paladio. Estos iones forman cianuros lo suficientemente estables para impedir su reacción con el EDTA.

#### **- Dureza del agua <sup>(10)</sup>**

La "Dureza del Agua" se ha definido, como la capacidad de los cationes de una muestra de Agua, para remplazar los iones de Sodio o Potasio y formar productos pocos solubles.

Esta propiedad indeseada esta compartida por los cationes que poseen cargas múltiples en las aguas naturales las concentraciones de iones Calcio y Magnesio, generalmente son superiores a las de cualquier otro ión metálico.

Actualmente la Dureza del Agua se puede definir como la concentración de  $\text{CaCO}_3$ , el cual es químicamente equivalente a las concentraciones de cationes multivalentes ( $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ) de la muestra.

La determinación de la Dureza del Agua, es una medida Analítica sobre la calidad del Agua. La dureza del agua, es necesario para procesos industriales debido que el calentamiento del Agua Dura causa la precipitación del  $\text{CaCO}_3$  lo que luego cierra Calderas y Tuberías. Generalmente estos resultados se expresan como ppm.

$$\text{ppm} = \frac{V \times M \times \text{mmol} \times 10^6}{V_{\text{mx}}}$$

## 6.9 UNIDAD 8: VOLUMÉTRIA DE OXIDO-REDUCCIÓN

### OBJETIVO GENERAL:

Aplicar los conocimientos adquiridos, a este tipo de valoraciones, proporcionando las bases teóricas y experimentales complementarias.

### OBJETIVOS ESPECIFICOS:

- Determinar la aplicabilidad de este tipo de valoraciones de Oxido-Reducción
- Conocer los principales conceptos de las valoraciones de Oxido-Reducción



-interpretar la ecuación de Nernst y la aplicabilidad que tiene en este tipo de valoraciones Oxido-Reducción.

### 6.9.1. Teoría Redox <sup>(10)</sup>

Se entiende por Teoría Redox a las Reacciones entre las cuales existe transferencia de electrones entre átomos de diferente especie, a lo que se les llama: “Reacciones de Oxidación- Reducción” o simplemente “Redox”

El término “Reducción” implica la ganancia de uno o más electrones, o también disminución en su número de oxidación.

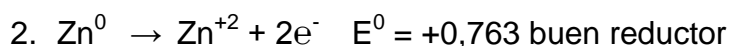
El término “Oxidación” implica la pérdida de uno o más electrones, también un aumento en su número de oxidación.

Como resumen, se puede mencionar que un “Agente Oxidante” es aquella sustancia que se reduce es decir que gana uno o más electrones.

Un “Agente Reductor” es aquella sustancia que se oxida es decir que pierde uno o más electrones.

También se debe saber que ambas acciones NO ocurren por separado, es decir Oxidación y Reducción, si no que ambas ocurren en forma simultánea.

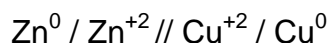
Otra forma, es el signo del potencial es variable y depende de la diferencia en que se escribe la semireacción.



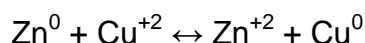
Llamándoles a “1” Potencial Normal de Reducción y a “2” Potencial Normal de Oxidación.

CONVENIOS:

Una celda galvánica (voltaica) se representa mediante el siguiente diagrama:

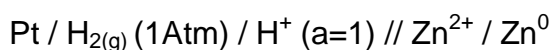


Según este diagrama la reacción que sucede es la siguiente:

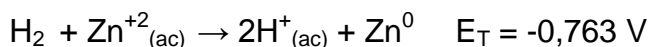
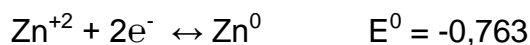
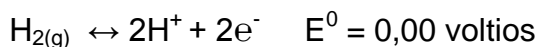


De lo anterior se deduce que cualquier celda es espontanea de derecha a izquierda si su Fem es negativa luego, será espontanea de izquierda a derecha si la Fem es positiva.

Se tiene la celda:

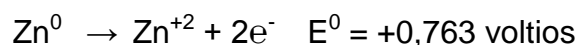


Y su Fem es -0,763 voltios, lo que quiere decir que es espontanea de derecha a izquierda y se representa de la siguiente forma:

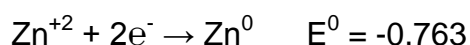


Se pueden aplicar las normas siguientes: 1) todos los potenciales de semicelda se refieren al electrodo normal de Hidrogeno, al que en forma arbitraria se le ha asignado el valor de cero (0,00Voltios), 2) todas las reacciones se deberán de escribir como de reducción: Ox + ne<sup>-</sup> ↔ Red.

3) Si la Fem es positiva, la forma reducida será un reductor más fuerte que el Hidrogeno (H), por ejemplo el Zn en su reacción:

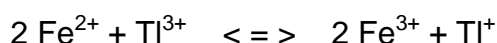


Pero si la Fem es negativa será más oxidante que el Hidrogeno

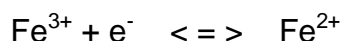


### 6.9.2. Concepto de equilibrio Oxido-Reducción <sup>(16)</sup>

El tratamiento de los equilibrios de oxidación-reducción se realiza mediante la utilización de los potenciales de semireacción de cada par redox implicado. Por ejemplo:



En esta reacción intervienen dos pares redox:



La tendencia de cada par redox a proceder hacia la reducción se cuantifica mediante el potencial de reducción. En el equilibrio ambos potenciales se igualan y por lo tanto, el potencial de la disolución podrá determinarse aplicando cualquiera de las ecuaciones anteriores.

Los potenciales estándar están relacionados con la constante de equilibrio de la reacción.

Por comodidad es más común utilizar los potenciales en lugar de las constantes.

### 6.9.3. Ecuación de Nernst <sup>(12)</sup>

Ecuación de Nernst: Expresión que relaciona el potencial de semicelda  $E^0$ , con las concentraciones de las formas oxidadas y reducidas de la sustancia.

Hemos señalado que la magnitud de un potencial de electrodo es una medida de la fuerza que impulsa una semirreacción hacia la condición de equilibrio (con respecto al electrodo normal de hidrogeno). Se deduce que los valores numéricos de potenciales de electrodo dependen de la concentración.

La relación entre el potencial de electrodo y la concentración fue enunciada por primera vez por el químico alemán Walter Nerst; es lógico que su nombre esté asociado a esta importante relación.

Consideremos la semirreacción general reversible:



En la que las letras mayúsculas representan las fórmulas de las especies (tengan carga o no) que participan en el proceso de transferencia de electrones, e es el electrón y a, b, c, d y n son el número de moles de cada uno de los participantes implicados en el proceso de semipila que se ha descrito. Puede demostrarse

teórica y experimentalmente que el potencial E para este proceso, viene dada por la relación:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

Donde:

$E^0$  = A una constante llamada potencial de electrodo estándar, característica de cada semirreacción.

R = Constante de los gases:  $8,316 \text{ J } ^0\text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

T = Temperatura  $^0\text{K}$

n = Número de moles de electrones que participan en la semirreacción para el proceso de electrodo tal como se ha descrito

F = El Faraday = 96487 culombios

ln = La base para el logaritmo natural =  $2,303 \log_{10}$

Sustituyendo los valores numéricos por las diferentes constantes, pasando a logaritmos en base 10 y especificando la temperatura a  $25 ^0\text{C}$  se obtiene:

$$E = E^0 - \frac{0,0591}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

Las letras entre corchetes, representan las actividades de las diferentes especies.

La sustitución de concentración por actividad en muchos cálculos no produce un error excesivo. Así, si alguna especie participante X es soluto:

$$[X] = \text{concentración en moles por litro}$$

Si X es un gas:

$$[X] = \text{presión parcial, en atmósferas}$$

Si X existe en una segunda fase como un líquido puro o un sólido, entonces, por definición:

$$[X] = 1,00$$

Los valores de E calculados por medio de la ecuación de Nerst constituyen una cierta medida cuantitativa de la tendencia de un sistema a ceder o a captar electrones.

Experimentalmente, no obstante, solo es posible medir la diferencia entre los potenciales de dos sistemas. Por lo tanto, para obtener los valores de  $E^{\circ}$  hay que adoptar un sistema como patrón arbitrario, y establecer después una celda electroquímica para medir el potencial de otros sistemas en relación a dicho patrón.

### Potencial en el punto de equivalencia:

Las concentraciones de cerio (IV) y de hierro (II) en el punto de equivalencia son muy pequeñas y no pueden deducirse de la estequiometría de la reacción. Afortunadamente los potenciales en el punto de equivalencia se pueden calcular de las relaciones de concentración de los reactivos y de los productos. Así, en la titulación del hierro (II) con cerio (IV), el potencial en el punto de equivalencia,  $E_{eq}$ , está dado por

$$E_{eq} = E_{Ce^{4+}}^0 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

Y también por

$$E_{eq} = E_{Fe^{3+}}^0 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

Sumando estas dos expresiones. se obtiene:

$$(1) \quad 2E_{eq} = E_{Ce^{4+}}^0 + E_{Fe^{3+}}^0 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[Ce^{3+}][Fe^{2+}]}{[Ce^{4+}][Fe^{3+}]}$$

La definición del punto de equivalencia hace necesario que

$$[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}]$$

$$[Fe^{2+}] = [Ce^{4+}]$$

Al sustituir estas igualdades en la ecuación (1), el cociente de concentraciones es igual a la unidad y el término logarítmico se hace cero:

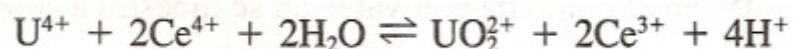
$$2E_{\text{eq}} = E_{\text{Ce}^{4+}}^0 + E_{\text{Fe}^{3+}}^0 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{3+}][\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{4+}][\text{Ce}^{3+}]} = E_{\text{Ce}^{4+}}^0 + E_{\text{Fe}^{3+}}^0$$

$$E_{\text{eq}} = \frac{E_{\text{Ce}^{4+}}^0 + E_{\text{Fe}^{3+}}^0}{2}$$

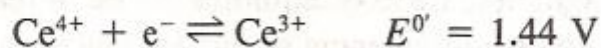
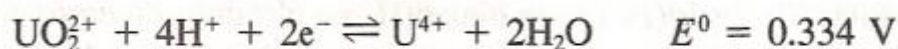
El ejemplo muestra como se puede calcular el potencial en el punto de Equivalencia para reacciones más complejas.

#### Ejemplo 1

Derívese una expresión para el potencial en el punto de equivalencia en la titulación de  $\text{UO}_2^{2+}$  0.0500 M con  $\text{Ce}^{4+}$  0.1000 M. Asíumase que ambas Soluciones están en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1.0M.



En donde:



En este caso se emplea el potencial formal para  $\text{Ce}^{4+}$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1.0M.

Se emplea el mismo método que en el calculo del punto de equivalencia para el Cerio (IV)/hierro (II) y se escribe

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{UO}_2^{2+}}^0 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{U}^{4+}]}{[\text{UO}_2^{2+}][\text{H}^+]^4}$$

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{Ce}^{4+}}^0 - 0.0592 \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$



Para combinar los términos logarítmicos, se multiplica la primera ecuación por 2

Y se obtiene

$$2E_{\text{eq}} = 2E_{\text{UO}_2^{2+}}^0 - 0.0592 \log \frac{[\text{U}^{4+}]}{[\text{UO}_2^{2+}][\text{H}^+]^4}$$

Se suma esta ecuación a la anterior y se obtiene

$$3E_{\text{eq}} = 2E_{\text{UO}_2^{2+}}^0 + E_{\text{Ce}^{4+}} - 0.0592 \log \frac{[\text{U}^{4+}][\text{Ce}^{3+}]}{[\text{UO}_2^{2+}][\text{Ce}^{4+}][\text{H}^+]^4}$$

Ya que en el punto de equivalencia

$$[\text{U}^{4+}] = [\text{Ce}^{4+}]/2$$

Y

$$[\text{UO}_2^{2+}] = [\text{Ce}^{3+}]/2$$

Sustituyendo estas expresiones y reordenando,

$$E_{\text{eq}} = \frac{2E_{\text{UO}_2^{2+}}^0 + E_{\text{Ce}^{4+}}}{3} - \frac{0.0592}{3} \log \frac{2[\text{Ce}^{4+}][\text{Ce}^{3+}]}{2[\text{Ce}^{3+}][\text{Ce}^{4+}][\text{H}^+]^4}$$

$$= \frac{2E_{\text{UO}_2^{2+}}^0 + E_{\text{Ce}^{4+}}}{3} - \frac{0.0592}{3} \log \frac{1}{[\text{H}^+]^4}$$

Si  $[\text{H}^+] = 1$

$$= \frac{2E_{\text{UO}_2^{2+}}^0 + E_{\text{Ce}^{4+}}}{3} - \frac{0.0592}{3} \log 1$$

Entonces

$$E_{\text{eq}} = \frac{2E_{\text{UO}_2^{2+}}^0 + E_{\text{Ce}^{4+}}}{3}$$

Observa que en esta titulación el potencial en el punto de equivalencia

Depende del pH.

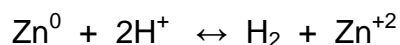
**CUADRO No 5. POTENCIALES NORMALES Y POTENCIALES FORMALES  
DE REDUCCIÓN DE ALGUNOS SISTEMAS<sup>(10)</sup>**

Reacción de la semi-pila	$E^\circ$ o $E^{\circ'}$ (volt)
$S_2O_8^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	2,01
$Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$ (1F HClO <sub>4</sub> )	1,70
$Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$ (1F HNO <sub>3</sub> )	1,61
$Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$ (1F H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	1,44
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	1,695
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
$MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	1,23
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33
$Br_2(aq) + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	1,087
$Br_3^- + 2e \rightleftharpoons 3Br^-$	1,05
$VO_2^+ + 2H^+ + e \rightleftharpoons VO^{2+} + H_2O$	1,00
$Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg$	0,854
$Hg_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2Hg$	0,789
$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	0,7995
$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0,771
$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$ (1F HCl)	0,70
$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$ (1F H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	0,68
$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$ (0,5F H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 1F H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	0,61
$I_2(aq) + 2e \rightleftharpoons 2I^-$	0,6197
$I_3^- + 2e \rightleftharpoons 3I^-$	0,5355
$VO^{2+} + 2H^+ + e \rightleftharpoons V^{3+} + H_2O$	0,361
$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	0,337
$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^+$	0,153
$AgCl + e \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	0,2222
$AgBr + e \rightleftharpoons Ag + Br^-$	0,073
$AgI + e \rightleftharpoons Ag + I^-$	-0,151
$Hg_2Cl_2(s) + 2K^+ + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2KCl$ (sat) [electr. calomelanos sat.]	0,2415
$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$	0,154
$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$	0,0000
$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$	-0,126
$N_2 + 5H^+ + 4e \rightleftharpoons N_2H_5^+$	-0,23
$V^{3+} + e \rightleftharpoons V^{2+}$	-0,255
$Ti^{3+} + e \rightleftharpoons Ti^{2+}$	-0,37
$2CO_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2C_2O_4$	-0,49
$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	-0,763
$Zn(NH_3)_4^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn + 4NH_3$	-1,04
$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$	-0,403
$Cd(CN)_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Cd + 4CN^-$	-1,09
$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$	-1,66

### **Pesos Equivalentes de Oxidantes y Reductores** <sub>(10)</sub>

Al igual que en alcalimetría y acidimetría la concentración de las soluciones de un agente oxidante o de un reductor se expresa adecuadamente en función de su concentración Normal (N), tomándose como unidad fundamental el átomo de Hidrogeno, esta unidad debe de considerarse desde los puntos de vista: uno oxidante y otro reductor.

El ion Hidrogeno es un agente oxidante capaz de reducirse a sí mismo a gas Hidrogeno.

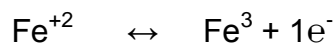


El H<sub>2</sub> libre es un agente reductor, susceptible a oxidarse a ion Hidrogeno.

Por lo que para encontrar el peso equivalente se hace dividiendo el peso formula gramo entre el cambio total de su número de oxidación (intercambio del numero de electrones). Por lo que se hace de la siguiente forma:

FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O. La reacción que sufre es:

Rx.



$$P_{eq} = \frac{P.F.g \text{ FeSO}_4.7\text{H}_2\text{O}}{1} = \frac{278}{1} = 278$$

SnCl<sub>2</sub> en solución

Rx



$$P_{eq} = \frac{P.F.G_R \text{ SnCl}_2}{2} = \frac{189.6}{2} = 94.8$$

H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O Ac. Oxálico

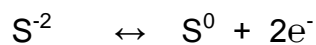
Rx



$$P_{eq} = \frac{P.F.G_R \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{2} = \frac{126.07}{2} = 63.03$$

H<sub>2</sub>S si pasa a S elemental

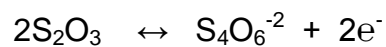
Rx



$$P_{eq} = \frac{P.F.G_R \text{ H}_2\text{S}}{2} = \frac{34}{2} = 17$$

El Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O

Rx



$$P_{eq} = \frac{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}{1} = \frac{248.18}{1} = 248.18$$

KMnO<sub>4</sub>

Para solución acida:

Rx



$$P_{eq} = \frac{KMnO_4}{5} = \frac{158.04}{5} = 31.608$$

Para solución básica:

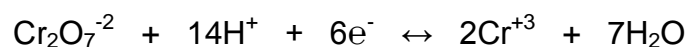
Rx



$$P_{eq} = \frac{KMnO_4}{3} = \frac{158.04}{3} = 52.68$$

K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

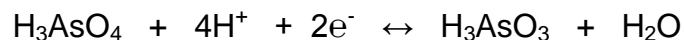
Rx



$$P_{eq} = \frac{K_2Cr_2O_7}{6} = \frac{294.20}{6} = 49.03$$

As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Rx

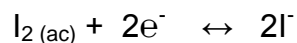


Debido a que el As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no es soluble en el agua, este se disuelve agregándole solución 4N de NaOH gota a gota y luego se neutraliza con HCl, utilizando fenoftaleina como indicador. Luego los dos (2) e<sup>-</sup> son para un solo Arsenico, pero en el As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son dos As por lo que 2 x 2 = 4e<sup>-</sup> y el peso equivalente será:

$$P_{eq} = \frac{AS_2O_3}{4} = \frac{197.84}{4} = 49.46$$

I<sub>2</sub>

Rx



$$P_{eq} = \frac{I_2}{2} = \frac{254}{2} = 127$$

#### 6.9.4. Determinación del punto final<sub>(10)</sub>

Es posible determinar el punto final midiendo con un electrodo el potencial de la solución y graficándolo contra el volumen de titulante, pero, como sucede en otras titulaciones, suele ser más conveniente emplear un indicador visual.

La mayoría de las soluciones patrón son de color fuerte, dicho color puede emplearse para determinar el punto final a estas soluciones. Se le conocen como **Autoindicadores**. Existen ciertas sustancias que cambian de color al cambiar el potencial normal de oxidación ( $E^0$ ) de una solución. De estas sustancias, el permanganato es capaz, de por sí, de cambiar color y de actuar como agente oxidante.

Se ha encontrado otras sustancias que cambian de color al cambiar  $E^0$  dentro de los rangos muy estrechos. A estos se les llaman **Indicadores Redox**.

### 6.9.5. Indicadores Redox. Características <sup>(12)</sup>

Estos son sustancias fuertemente coloreadas que cambian de color a ciertos valores de potenciales  $E^0$ .

Algunos de ellos son sustancias que se utilizan como autoindicadores. En el caso de que el Reactivo valorante es fuertemente coloreado y los productos de la reacción sean incoloros o poco coloreados que en el primer exceso de reactivo valorante pueda servir como autoindicador. Este es el caso de las valoraciones con  $\text{KMnO}_4$  en solución acida.

#### Propiedades de los Indicadores <sup>(10)</sup>

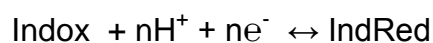
*Color intenso:* la sustancia indicadora en una de sus formas debe de impartir un color intenso a la disolución de manera que sea despreciable el blanco del indicador.

*Reversibilidad:* solamente si un indicador es reversible en su comportamiento puede utilizarse en una valoración por retroceso con el fin de localizar exactamente el punto final. Pocos indicadores son los que poseen esta propiedad ya que la mayoría son oxidados en forma irreversible a productos incoloros, sobre todo si son sometidos a elevadas concentraciones de oxidantes fuertes.

*Cambios de color neto:* los dos colores de los indicadores (Reducido y Oxidado) deben de ser lo suficientemente diferentes para permitir la percepción de un mínimo cambio en la relación de las especies coloreadas.

*Solubilidad y Estabilidad:* El indicador debe ser soluble en agua o en disoluciones acuosas, de ácidos, bases, sustancias orgánicas. Las soluciones resultantes deben ser ESTABLES por un periodo lo suficientemente largo para realizar una valoración.

*Intervalo de Transición:* si se tiene una semireacción:



Se ha visto que el punto de equivalencia en una valoración de oxidación-reducción se caracteriza por un marcado cambio del potencial de electrodo del sistema. Existen varios métodos para detectar tal cambio, cualquiera puede servir para indicar el punto final de la valoración.

#### **- Indicadores Químicos:**

Los indicadores químicos para las valoraciones de oxidación-reducción, son de dos tipos. Los **indicadores específicos** que deben su comportamiento a la reacción con uno de los participantes en la valoración. Los *indicadores de oxidación-reducción* verdaderos que son los que responden al potencial del sistema antes que a la aparición o desaparición de determinada especie en el transcurso de la valoración.

**Indicadores específicos:** Quizás el indicador específico más conocido sea el almidón; que forma un complejo azul oscuro con el yodo. La aparición o



desaparición de este complejo señala el punto final de las valoraciones en que se produce o consume yodo.

Otro indicador específico común es el ión tiocianato, que forma un complejo rojo con hierro (III). Por ejemplo, el ión tiocianato puede servir como un indicador en la valoración de hierro (III) con titanio (III). En el punto de equivalencia de esta valoración, la concentración de hierro (III) se hace extremadamente pequeña, y el color rojo del complejo desaparece, lo que sirve para indicar el punto final.

**Indicadores de oxidación-reducción verdaderos:** Los indicadores de oxidación-reducción verdaderos son sensibles al potencial de electrodo del sistema. Estos indicadores son sustancialmente más versátiles que los específicos y tienen una mayor aplicación.

La semirreacción responsable en el cambio de color de un indicador típico de oxidación-reducción se puede escribir como:



Si el proceso es electroquímicamente reversible, se puede escribir:

$$E = E_0 - \frac{0,0591}{n} \log \frac{[In_{red}]}{[In_{ox}]} \quad (1)$$

Como con otros tipos de indicadores químicos, el color del  $In_{ox}$  predominará cuando:

$$\frac{[In_{red}]}{[In_{ox}]} < \frac{1}{10}$$

Mientras que el color del  $In_{red}$ , será perceptible cuando

$$\frac{[In_{red}]}{[In_{ox}]} > \frac{10}{1}$$

Así, el cambio de color de un indicador de oxidación-reducción de su forma oxidada a su forma reducida, requiere una variación de 100 veces aproximadamente en la relación de concentraciones entre las dos formas. Los potenciales asociados con el cambio total de color del indicador, se pueden hallar sustituyendo estas relaciones de concentración en la Ecuación (1):

$$E = E^0 \pm \frac{0,0591}{n} \quad (2)$$

La Ecuación (2) sugiere que un indicador típico de oxidación-reducción experimentara un cambio de color detectable cuando el valorante provoque una variación de  $(E^0 + 0,0591/n)$  V a  $(E^0 - 0,0591/n)$  V, que corresponde a un cambio de  $0,118/n$  V en el potencial del sistema. Para muchos indicadores,  $n = 2$ ; por lo tanto, un cambio de  $0,059$  V es suficiente.

El potencial en el que se producirá un cambio de color, depende del potencial normal del indicador. (Ver Anexo No. 6 Indicadores Redox por orden alfabético)

#### **Cuadro No 6. Autoindicadores de Métodos Redox**

AUTOINDICADORES	REDUCIDO	OXIDADO	E <sup>0</sup> (V)
Permanganato	Rosado muy pálido	Rosa	1.51
Yodo	Incoloro	Azul (con Almidón)	0.536
Cerio IV	Incoloro	Café	1.44

#### **6.9.6. Detección del Potencial en el Punto Final de las Valoraciones**

(13)

Cuando la diferencia de los potenciales formales del reactivo valorante y de la sustancia que se valora es relativamente pequeña, por ejemplo del orden de 0,20 a 0,40 volt, resulta preferible seguir el curso de las volumetrías redox mediante técnicas potenciométricas.

En el análisis de rutina, las valoraciones potenciométricas poseen otra ventaja: el salto de potencial que se produce en la región del punto de equivalencia se puede utilizar para detectar automáticamente la adición de solución valorante o para activar un aparato inscriptor. Sobre esta base se logra realizar valoraciones automáticas con una instrumentación relativamente simple.

La técnica potenciométrica es preferible también en la valoración de sistemas constituidos por mezclas multicomponentes.

### **Oxidaciones y Reducciones previas** <sup>(10)</sup>

Gran parte de los elementos pueden presentarse en más de un estado de oxidación por tal razón nuestras sustancias se pueden determinar por valoraciones de Redoximetría. Para esta situación se necesitan pocos reactivos valorantes, si se tienen oxidantes fuertes como  $\text{KMnO}_4$  y  $\text{Ce}^{+4}$ . De igual forma se pueden utilizar mayormente los oxidantes ya que los reductores tienden a oxidarse con el oxígeno del aire, haciéndose casi imposible conservarlos reducidos. Los reactivos más oxidantes y más utilizados son  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_7$ ,  $\text{Ce}^{+4}$  y  $\text{KBrO}_4$ .

Los reactivos más reductores son las soluciones Ferrosas,  $\text{Fe}^{+2}$ , arsenito sódico ( $\text{Na}_2\text{AsO}_3$ ), Oxalato sódico ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ).

### **6.9.7. Agentes Reductores** <sup>(12)</sup>

Agente Reductor, es una sustancia que pierde uno o más electrones y se lleva a cabo la oxidación.

Agentes Reductores Patrón: <sup>(10)</sup>

-Solución de Hierro

-Tiosulfato de Sodio

### 6.9.8. Agentes Oxidantes <sup>(12)</sup>

Agente Oxidante, es una sustancia que gane uno o más electrones y se lleva a cabo la reducción.

Agentes Oxidantes Patrón: <sup>(10)</sup>

-Permanganato de Potasio y Cerio (IV).

-Dicromato de Potasio.

-Yodo

### 6.9.9. Permanganometria <sup>(12)</sup>

El permanganato de potasio, poderoso agente de oxidante, es quizás el más utilizado de todos los reactivos oxidantes patrones.

El color de la solución de permanganato es tan intenso que puede servir de indicador en la mayoría de las valoraciones. Se puede disponer del reactivo a un precio moderado.

Los inconvenientes del uso de soluciones de permanganato se refieren a su tendencia a oxidar al ión cloruro lo que puede excluir su uso con solución de ácido clorhídrico y a su relativamente limitada estabilidad.

Además en determinadas condiciones el ión permanganato puede dar lugar a una mezcla de productos de reducción.

**Estabilidad de las soluciones de permanganato.** Las soluciones acuosas de permanganato no son totalmente estables porque el ión tiende a oxidar el agua. El proceso puede representarse por la siguiente ecuación:



La constante de este equilibrio indica que un medio neutro favorece la formación de los productos. Afortunadamente, la reacción es tan lenta que una solución de permanganato bien preparada, es suficientemente estable. La descomposición es catalizada por la luz, calor, ácidos, bases, manganeso (II) y dióxido de manganeso.

La estabilidad de la solución de permanganato depende, por tanto, de que se minimice la influencia de estos factores.

La presencia de dióxido de manganeso acelera notablemente la descomposición de las soluciones de permanganato; ya que por ser también un producto de descomposición, el sólido tiene efecto autocatalítico sobre este proceso. La catálisis fotoquímica de descomposición se producirá si la solución de permanganato se deja en la bureta durante mucho tiempo. Una evidencia de esta descomposición es la formación de una mancha parda de dióxido de manganeso sobre el vidrio.

En general, si se calienta soluciones ácidas que contengan un exceso de permanganato se produce un error por descomposición que no puede compensarse mediante un ensayo en blanco. Por otra parte, se pueden valorar

en caliente soluciones ácidas de reductores, con soluciones patrón de permanganato porque en este caso nunca se encuentra el reactivo en concentración suficientemente elevada para dar lugar a una medida errónea.

**Preparación y almacenamiento de soluciones de permanganato.** Para poder obtener una solución estable de permanganato se han de tomar ciertas precauciones. La más importante es eliminar el dióxido de manganeso contaminante inevitable del permanganato de potasio sólido y también producto resultante de la oxidación de la materia orgánica presente en el agua utilizada en la preparación de sus soluciones. Si se elimina el dióxido de manganeso por filtración se aumenta notablemente la estabilidad de las soluciones de permanganato patrón.

Para permitir la total oxidación de los contaminantes del agua es necesario dejar un cierto tiempo antes de proceder a su filtración: la solución puede hervirse suavemente para acelerar el proceso.

La filtración por medio de papel no es adecuada porque el ión permanganato reacciona con él, formando más óxido indeseable.

Las soluciones valoradas de permanganato deben conservarse en la oscuridad. Si se detecta la formación de sólidos en el seno de la solución o en las paredes del frasco, se deberá usar filtro poroso de porcelana (filtros Gooch) y volver a valorar.

En cualquier caso, como medida de precaución es conveniente volver a normalizar cada una o dos semanas.

#### **6.9.10. Cerimetría** <sup>(12)</sup>

Las soluciones de cerio (IV) en medio ácido sulfúrico son oxidantes casi tan efectivos como las de permanganato de potasio y pueden sustituirse a estas en muchas aplicaciones. Las soluciones de cerio (IV) ofrecen ventajas tales como la estabilidad indefinida, la falta de reactividad frente al ión cloruro que permite su uso con ácido clorhídrico y la simplicidad de su semirreacción, pues el cerio (III) es el único producto que puede formarse. Una desventaja en relación con el permanganato es que las soluciones de cerio (IV) no tienen un color suficientemente intenso para servir de autoindicador. Por otra parte, no pueden utilizarse para valorar soluciones neutras o alcalinas porque precipitan sales básicas del catión. Finalmente las sales de cerio son significativamente más caras que la mayoría de los otros reactivos oxidantes.

**Propiedades de las soluciones de cerio tetravalente.** El potencial formal de una solución de cerio (IV) depende del ácido que se emplea en su preparación y en menor grado de la concentración del mismo. Las soluciones preparadas con ácido sulfúrico son comparables a grosso modo a las de permanganato en poder oxidante; las que se preparan con ácido nítrico o ácido perclórico son sensiblemente más fuertes.



**Estabilidad de las soluciones de cerio (IV).** Las soluciones de cerio tetravalente en ácido sulfúrico son muy estables, y pueden almacenarse durante meses y calentarse a 100°C por prolongados periodos sin cambio de su normalidad. Las soluciones del reactivo en ácido nítrico o perclórico no son tan estables. Oxidan lentamente el agua, disminuyendo su normalidad de 0,3 a 1 por 100 en un mes. La luz cataliza la descomposición. La oxidación del cloruro por el cerio (IV) es tan lenta que otros agentes reductores pueden valorarse sin error en presencia de altas concentraciones de este ión. No obstante, las soluciones de cerio (IV) en ácido clorhídrico no son lo suficientemente estables para utilizarlas como reactivo volumétrico.

#### 6.9.11. Dicromatometria <sup>(12)</sup>

En sus aplicaciones analíticas el ión dicromato se reduce a cromato (III):



Las soluciones de dicromato de potasio son estables indefinidamente, pueden someterse a ebullición sin descomponerse y no reaccionan con el ácido clorhídrico. Además se puede disponer del producto con un elevado grado de pureza y bajo costo. Las desventajas del dicromato de potasio comparado con el cerio (IV) y el ión permanganato son, su menor potencial de electrodo y la lentitud de su reacción con ciertos agentes reductores.

**Preparación, propiedades y uso de las soluciones de dicromato.** Para muchos fines el dicromato de potasio comercial, grado reactivo, es suficientemente puro para permitir la preparación directa de soluciones patrón; solo debe desecarse el producto sólido a 150-200 °C antes de pesarlo. Un producto de mayor calidad puede obtenerse mediante doble o triple recristalización.

El color anaranjado de las soluciones de dicromato potásico no es bastante intenso para usarlo en la detección del punto final. Sin embargo, el ácido difenilaminosulfónico es un excelente indicador en valoraciones con este reactivo. La forma oxidada del indicador es violeta y la reducida prácticamente incolora; por tanto, el cambio de color observado en una valoración directa es de verde del Cromo (III) a violeta.

No puede realizarse una prueba en blanco con el indicador porque el dicromato oxida muy lentamente al ácido difenilaminosulfónico en soluciones que no contengan otros sistemas de oxidación-reducción. Afortunadamente el error de valoración atribuible al indicador es significativo. En presencia de grandes concentraciones de oxidantes y baja acidez (pH superior a 2) el indicador deja de ser reversible; se obtienen entonces productos de oxidación rojos o amarillos.

### 6.9.12. Iodimetría <sup>(12)</sup>

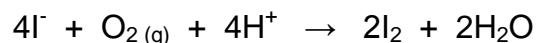
Muchos métodos volumétricos se basan en la siguiente semirreacción:



Tales métodos se agrupan en dos categorías. La primera implica el uso de una solución patrón de triyoduro para valorar los analitos fácilmente oxidables. Estos métodos directos o yodimétricos tienen un campo de aplicación limitado porque el yodo es un agente oxidante relativamente débil. No obstante, en ocasiones, su bajo potencial de electrodo puede resultar ventajoso por que confiere un grado de selectividad frente a los agentes reductores fuertes. Otra ventaja es la disponibilidad de un indicador sensible y reversible para estas valoraciones. Lamentablemente las soluciones de triyoduro carecen de estabilidad y deben normalizarse periódicamente.

**Estabilidad.** Las soluciones de yodo son poco estables por varias razones, siendo una de ellas la volatilidad del soluto. En un recipiente abierto se producen pérdidas de yodo en un espacio de tiempo relativamente corto, incluso en presencia de un exceso de yoduro. El yodo ataca lentamente muchos materiales orgánicos. No deben emplearse, por tanto, tapones de corcho o de goma en los frascos que lo contengan y deben tomarse precauciones para proteger las soluciones patrón de yodo del contacto con

polvos y vapores orgánicos. La oxidación del ión yoduro por el aire es también causa de cambios en la normalidad de sus soluciones:



En contraste con los otros efectos, el resultado de la oxidación es un aumento de la normalidad de la solución de yodo. La oxidación esta favorecida por los ácidos, el calor y la luz.

### 6.9.13. Iodometria <sup>(12)</sup>

Los métodos indirectos o yodométricos utilizan una solución patrón de tiosulfato de sodio para valorar el yodo liberado en la reacción de un analito oxidante con un exceso de yoduro de potasio.

El ión yoduro que es un agente reductor moderado, se usa mucho en el análisis de oxidantes. En estos casos el yodo liberado en la reacción entre el analito y el exceso de yoduro de potasio se valora generalmente con solución patrón de tiosulfato de sodio.

**Error asociado a los análisis yodométrico.** Son tres fuentes potenciales de error:

- La descomposición de tiosulfato
- La alteración en la relación estequiométrica entre el tiosulfato
- El yodo en soluciones alcalinas y la adición prematura de almidón.

Además deben reducirse al mínimo las pérdidas de yodo por volatilización. Las soluciones de yodo deben quedarse en frascos provistos de tapón de vidrio y deben evitarse las temperaturas elevadas. También es útil, para evitar pérdidas, mantener un gran exceso de ión yoduro. La oxidación del ión yoduro por el oxígeno del aire puede asimismo, ser una importante fuente de error en análisis yodométrico. El proceso es catalizado por ácidos, luz, trazas de cobre (II) y óxidos de nitrógeno.

#### **6.9.14. Aplicaciones** <sup>(13)</sup>

Al elegir el reactivo valorante más idóneo para una aplicación dada, hay que tomar en consideración otros factores además del salto de potencial producido en la región del punto de equivalencia.

Las consideraciones más importantes son las referentes a interferencias y a problemas cinéticos.

Las interferencias pueden empezar ya en la propia disolución de la muestra. Si se emplea ácido clorhídrico, el permanganato de potasio resulta inadecuado como valorante, debido a que es reducido por los iones cloruro. Si se emplea ácido nítrico, se introduce un oxidante en concurrencia, que puede atacar al indicador o reaccionar con cualquier reductor que se agregue.

Un paso que precede a muchas determinaciones es el de la reducción o la oxidación previas del elemento a determinar. Si el exceso de reactivo que se emplea en este paso previo no es eliminado completamente, se obtienen resultados erróneos en la valoración subsiguiente.

Las velocidades de reacción demasiado pequeñas se corrigen a veces mediante la adición de un catalizador o la aplicación de calor. Si se utiliza un catalizador, es necesario asegurarse de que éste no introduce ninguna perturbación en la estequiometría de la reacción global.

En general, la aplicación de calor no crea problemas, excepto cuando acelera también las reacciones interferentes o cuando da lugar a la pérdida de productos volátiles.

La solución oxidante de permanganato de potasio constituye el reactivo valorante más empleado, debido, entre otras cosas, a que no exige la adición de ningún indicador. Se utiliza para la valoración de ácido arsénico (catalizador: ICl), ácido oxálico [autocatalizada por iones Mn (II)], hierro (II), molibdeno (III), peróxido de hidrógeno, nitritos, antimonio (III), compuestos orgánicos, iones selenio y compuestos de vanadio en sus estados inferiores de valencia.

El yodo es un oxidante más débil, pero resulta muy útil para la valoración de los iones sulfuro, sulfito, tiosulfato, estaño (II), cobre (I) y arsénico (III). El punto

final de estas volumetrías se detecta fácilmente por medio del intenso color azul del complejo formado por el yodo con el almidón.

El reductor más empleado es probablemente el tiosulfato de sodio. En la mayoría de las aplicaciones de este reactivo, los oxidantes a valorar se hacen reaccionar con iones yoduro en exceso, produciéndose yodo libre, el cual se valora a continuación con la solución de tiosulfato.

Otros reactivos valorantes poseen, en casos particulares, determinadas ventajas sobre los tres ya mencionados.

Por ejemplo, el dicromato de potasio no es reducido por el ácido clorhídrico; las soluciones de yodato de potasio son más estables que las de yodo, etc.

Variando el reactivo valorante y empleando procedimientos indirectos, es posible utilizar métodos redox para el análisis de cualquier producto que contenga una especie capaz de captar o de ceder electrones.

#### **6.9.15. Diferencia entre Análisis Gravimétrico y Volumétrico <sup>(11)</sup>**

- En un análisis volumétrico se mide exactamente la cantidad de reactivo, equivalente a la sustancia que se va a determinar.
- Muchas reacciones que se producen cuantitativamente pueden ser la base de una titulación o una determinación de peso.

- En los términos Gravimétricos nos limitamos principalmente a la formación de precipitados, mientras que en el análisis volumétrico se puede usar cualquier tipo de reacción.

### **Ventajas de los Métodos Volumétricos** (11,10)

- Se evitan largas y difíciles separaciones
- son más rápidos que los métodos Gravimétricos
- Generalmente son más sensibles, es decir son aplicables a muestras más pequeñas
- poseen gran exactitud
- Requieren aparatos sencillos.

## **6.10 UNIDAD 9: MÉTODOS ELECTROANALITICOS**

### **OBJETIVO:**

Proveer de los fundamentos teóricos en los que se fundamentan la Potenciometría y la Conductimetría.

### **OBJETIVOS ESPECIFICOS:**

- Dar a conocer los electrodos de Referencia y los electrodos Indicadores, sus principales condiciones para su uso.
- interpretar la Aplicabilidad de los métodos Electroanalíticos.



### 6.10.1. Introducción:

Se llaman métodos Instrumentales aquellos que para determinar un constituyente miden alguna propiedad física por medio de un instrumento.

Los métodos Electroanalíticos brindan un medio razonable selectivo para la separación y determinación de numerosos iones.

### 6.10.2. Potenciometría <sup>(24)</sup>

Conceptos:

La **potenciometría** es una técnica electroanalítica con la que se puede determinar la concentración de una especie electroactiva en una disolución empleando un electrodo de referencia (un electrodo con un potencial constante con el tiempo y conocido) y un electrodo de trabajo (un electrodo sensible a la especie electroactiva).

El objetivo de una medición potenciométrica es obtener información acerca de la composición de una disolución mediante el potencial que aparece entre dos electrodos. La medición del potencial se determina bajo condiciones reversibles, en forma termodinámica, y esto implica que se debe dejar pasar el tiempo suficiente para llegar al equilibrio, extrayendo la mínima cantidad de intensidad, para no influir sobre el equilibrio que se establece entre la membrana y la disolución de la Muestra.

Para obtener mediciones analíticas válidas en potenciometría, uno de los electrodos deberá ser de potencial constante y que no sufra cambios entre uno

y otro experimento. El electrodo que cumple esta condición se conoce como electrodo de referencia. Debido a la estabilidad del electrodo de referencia, cualquier cambio en el potencial del sistema se deberá a la contribución del otro electrodo, llamado electrodo indicador o de trabajo. El potencial registrado es en realidad la suma de todos los potenciales individuales, con su signo correspondiente, producidos por los electrodos indicadores y referencia.

#### ELECTRODOS DE REFERENCIA

Son aquellos que miden el mismo potencial cualquiera que sea la naturaleza de la disolución en que se introduzcan y por tanto dan una referencia a la medida del electrodo indicador.

Están constituidos por un conductor metálico en contacto con una sal poco soluble de su metal, y una disolución de composición constante y alta concentración llamado electrolito de referencia. El electrolito de referencia contacta con la disolución a analizar a través del diafragma, que es una pared porosa que permite una unión líquida. La unión líquida permite un pequeño y constante flujo del electrolito de referencia a la muestra.

Donde se encuentran éste electrolito y la disolución de análisis, aparece un potencial de unión líquida que debe su origen a las diferentes movilidades de los aniones y cationes.

Si los aniones y cationes del electrolito de referencia tienen distintas movilidades, se difunden a diferentes velocidades a través del diafragma. Esto produce una separación de carga local en el diafragma y por tanto una diferencia de potencial. Este potencial depende del tipo, concentración y de la temperatura del electrolito de referencia.

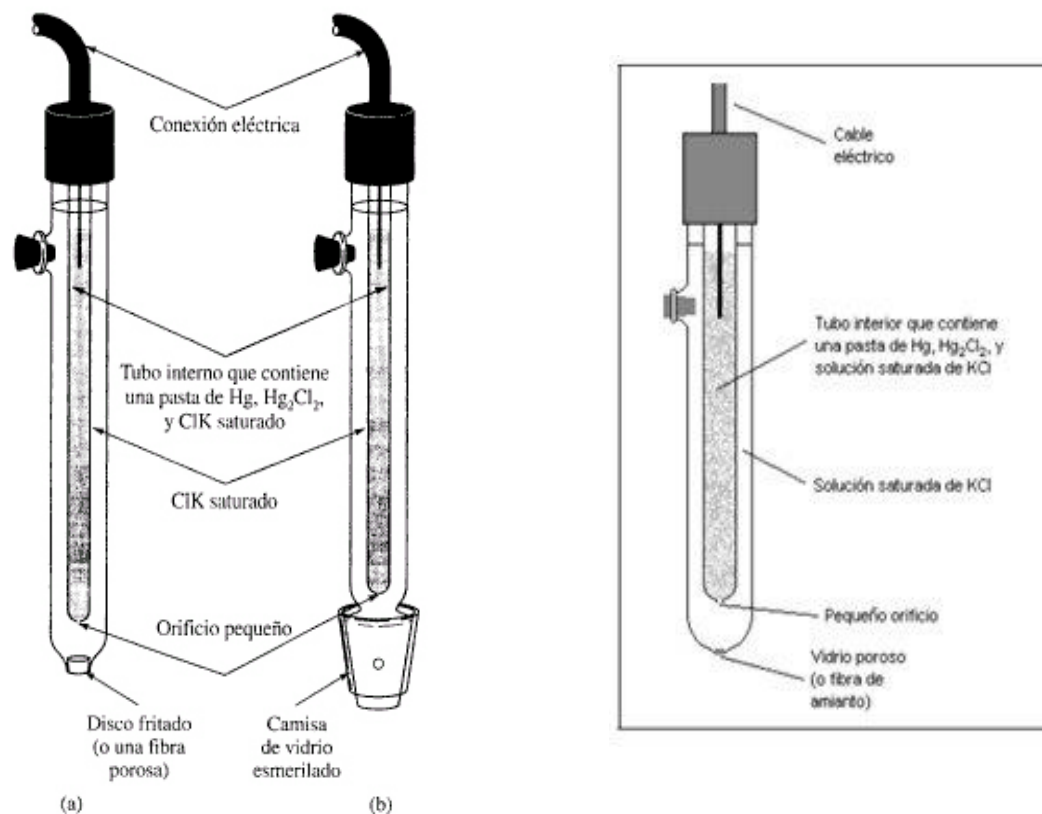
Para que la contribución de éste potencial se mantenga tan pequeño y constante como sea posible, se pueden tomar las siguientes medidas:

Seleccionar electrolitos de referencia, con aniones y cationes de similares movilidades: KCl, KNO<sub>3</sub>, etc. La concentración del electrolito de referencia será de 5 a 10 veces superior a la esperada en las muestras y tampones. La velocidad de agitación debe mantenerse constante durante la medida. El diafragma debe ser el adecuado al tipo de análisis. Diafragma Flujo KCl sat. 25°C Aplicación Cerámico Tipo Z 14 ul / h Disoluciones acuosas con conductividad > 10 u+S/ cm Cerámico Tipo D 2,5...5 ul / h Disoluciones acuosas con conductividad > 10 uS/ cm Esmerilado 0,5...2mL / h Para medios con conductividad baja < 10 uS/ cm Disoluciones muy concentradas o muy contaminantes Vidrio Fritado 1,5...4mL/ h Para medios orgánicos Los

diafragmas sucios son la causa más frecuente de errores en las medidas potenciométricas.

Cuando los iones del electrolito de referencia reaccionan con la disolución a analizar, pueden formarse precipitados y bloquear el diafragma. Por ejemplo, con electrolitos de KCl pueden precipitar:  $\text{ClO}_4^-$  :  $\text{KClO}_4$  es poco soluble  $\text{Hg}^{+2}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ : Cloruros poco solubles. Si la disolución a analizar contiene iones incompatibles con el electrolito de referencia debe elegirse otro sistema de referencia ó un electrodo de referencia de doble unión líquida. Los dos electrolitos deben ser compatibles. Para medidas a bajas temperaturas hay que tener en cuenta que la solubilidad de las sales disminuye con la temperatura. En estos casos hay que usar sales de menor concentración. En caso de sistemas no acuosos, los dos electrolitos deben ser no acuosos para que no haya sales solubles en medios acuosos que cristalicen en medio no acuoso en la zona límite entre los dos diafragmas. Un electrolito que se usa mucho en estos casos es LiCl saturado en Etanol.

En la práctica los sistemas de referencia más usados son el de Calomelanos y el de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , aunque por razones medioambientales, el electrodo de Calomelanos ya no se fabrica (ISO-9001).



**Figura No 14 Electrodo de referencia de calomelanos**

## ELECTRODOS INDICADORES

Es como ya se ha dicho aquel que es sensible a la especie electroactiva. Como electrodo indicador encontramos el electrodo de ión selectivo. Es aquel que responde selectivamente a una especie presente en la solución. Estos electrodos tienen una membrana prima que separa la muestra del interior del electrodo. La parte interna del electrodo contiene una solución del ión de interés

con actividad constante, mientras que la parte externa esta en contacto con muestras de composición variable. La diferencia de potencial a través de la membrana depende de la diferencia de la actividad del analito entre la parte interna y la muestra.

### **6.10.3. Valoraciones potenciométricas:**<sup>(34)</sup>

-El punto final de una valoración puede detectarse monitorizando una propiedad determinada de la disolución durante todo el proceso de valoración empleando una medida potenciométrica.

-Las valoraciones ácido – base, de precipitación y de formación de complejos suelen controlarse con un ESI para el agente valorante o el producto de la valoración, detectándose variaciones en su concentración.

-Un método para detectar el punto final de una valoración ácido – base es seguir el cambio de pH con un electrodo de pH. Para valoraciones redox, se usan electrodos redox como un electrodo de platino y un electrodo de referencia, midiendo el potencial redox de la célula en todo momento.

Otro caso típico es la argentometría, o valoraciones con plata, empleándose un electrodo de trabajo de plata junto con un electrodo de referencia.

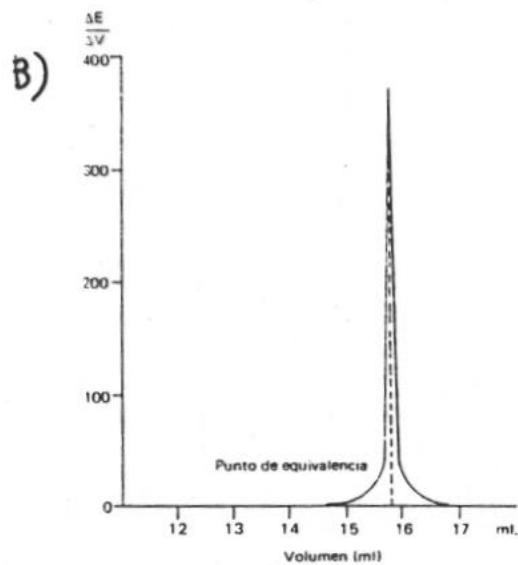
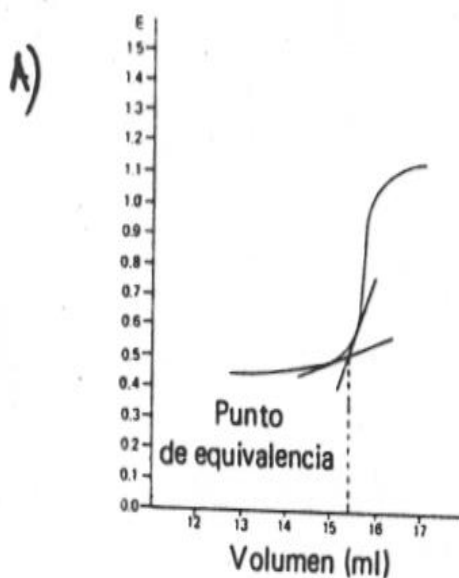
La determinación del punto final una vez trazada la curva de valoración puede obtenerse siguiendo varios métodos:

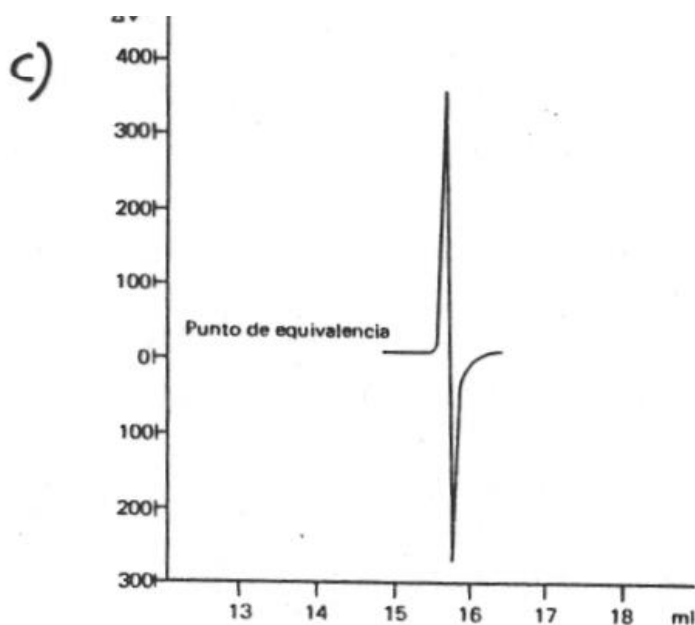
(A) **Método de las tangentes:** se trazan las tangentes a la curva de valoración.

Su punto de corte coincide con el punto final.

(B) **Método de la primera derivada:** se representa la derivada de la curva de valoración. El punto final se corresponde con un máximo.

(C) **Método de la segunda derivada:** se representa la derivada de la curva de valoración. El punto final se corresponde con el punto de corte con el eje de abscisas.





**Figura No 15. Graficas de la Derivada de la curva de valoración. El punto final se corresponde con el punto de corte con el eje de abscisas.**

#### **6.10.4. Aplicaciones:**<sup>(34)</sup>

##### Ejemplo 1

Determinación del contenido de bórax en un preparado farmacéutico por valoración potenciométrica:

Una valoración potenciométrica implica la medida del potencial de un electrodo indicador conveniente en función del volumen de agente valorante añadido. El

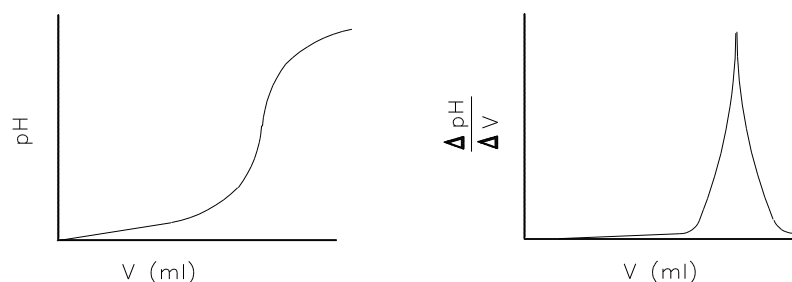


punto final se detecta determinando el volumen al cual ocurre un cambio de potencial relativamente grande cuando se adiciona el agente valorante.

Las valoraciones potenciométricas proporcionan datos que son más fiables que los obtenidos empleando indicadores químicos y son particularmente útiles cuando las soluciones son coloreadas o turbias y para detectar especies insospechadas. La medida del potencial se puede emplear para poner de manifiesto el punto final en reacciones ácido-base, redox, precipitación y formación de complejos; para ello se selecciona el electrodo indicador adecuado y un electrodo de referencia que cierra la celda.

Para determinar el punto final se pueden utilizar varios métodos. El más directo se basa en representar el potencial en función del volumen de reactivo; el punto medio en la porción ascendente de la curva se estima visualmente y se toma como el punto final.

Otro procedimiento más exacto consiste en representar el cambio de potencial por unidad de volumen de agente valorante ( $\Delta E / \Delta V$ ) en función del volumen promedio  $V$ . De esta forma se obtiene una curva con un valor máximo que corresponde al punto final.



**Figura No 16. Grafica que representa el cambio de potencial por unidad de volumen de agente valorante ( $\Delta E / \Delta V$ ) en función del volumen promedio V**

Para determinar el contenido de tetraborato sódico  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (bórax) en un preparado farmacéutico, haciendo uso de una valoración ácido-base con indicación potenciométrica del punto final. En tal caso, y al tratarse de una valoración ácido-base, la señal analítica que se medirá en función del volumen de agente valorante añadido es el pH, el cual se obtiene de forma directa a partir de la medida de potencial por aplicación de la ecuación de Nerst.

$$\Delta E = k + 0.059 \cdot \log [\text{H}^+] \Rightarrow \Delta E = k - 0.059 \cdot \text{pH}$$

El bórax es un producto que se hidrata con gran facilidad originándose normalmente el decahidrato. Cuando una molécula de bórax se disuelve en agua, se hidroliza según la reacción:



Aunque el glicerol se ha empleado extensamente para este propósito, manitol y sorbitol son más efectivos y tienen la ventaja de que al ser sólidos no incrementan el volumen de la disolución a valorar.

Teniendo en cuenta que la medida absoluta de un potencial de electrodo es imposible ya que se necesita cerrar el circuito puesto que todos los dispositivos para medir el potencial determinan sólo diferencias de potencial, se debe utilizar un electrodo combinado que consta de un electrodo indicador de vidrio y uno de referencia Ag/AgCl.

#### Ejemplo 2

Determinación por potenciometría del punto final de equivalencia en una titulación de vino tinto con una base fuerte.

Se tituló 10 mL de una muestra de vino tinto con NaOH 0,1 M, en primera instancia, con fenolftaleína como indicador del punto final de la titulación y luego, con otra muestra del mismo, potenciométricamente.

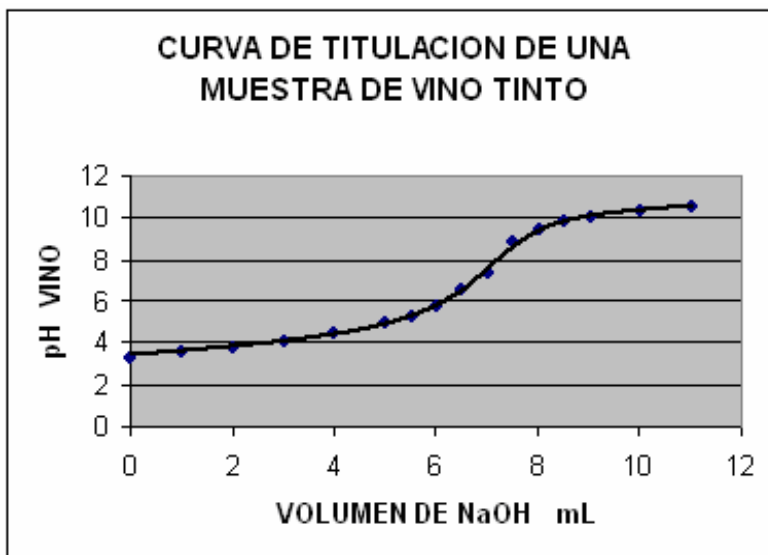
La titulación con indicador, se utiliza para mostrar la diferencia cuantitativa que existe con la potenciométrica, puesto que se puede dar por terminada la titulación antes de su punto final de equivalencia, debido al cambio de color que experimente el mismo vino y no el indicador; en este caso el pH en el punto de equivalencia fue cercano a 7, medido con papel pH.

A continuación se detallan los datos obtenidos de la titulación potenciométrica, comenzando con el valor inicial de pH del vino ( sin agregar NaOH )

ml de NaOH	pH vino	ml de NaOH	pH vino
0.0	3.39	6.5	6.56
1.0	3.60	7.0	7.39
2.0	3.86	7.5	8.83
3.0	4.17	8.0	9.49
4.0	4.51	8.5	9.80
5.0	5.01	9.0	10.04
5.5	5.34	10.0	10.34
6.0	5.8	11.0	10.55

**Tabla 2: Datos de pH obtenido por la titulación potenciométrica de 10 mL de la muestra de vinotinto con NaOH**

De estos datos se observa que el punto de equivalencia final, se encuentra cuando se ha agregado un volumen entre 7 y 7,5 ml que provoca la mayor variación de pH de la solución de vino. Se construye la curva típica de titulación que nos sirve para mostrar su forma, que es la típica de una titulación entre un ácido débil con una base fuerte.



**Figura No 17 Gráfico 1 Curva de titulación de 10 mL de vino tinto con NaOH 0,1 M**

Si se desea mejorar la exactitud del resultado, entonces se puede determinar el

$\frac{\Delta pH}{\Delta V}$  y el volumen medio de NaOH agregado y hacer el gráfico de  $\frac{\Delta pH}{\Delta V}$  vs

volumen medio del titulante.

Ejemplo para construir la tabla 3

Se toman los datos de la tabla 2 (se toman 3 datos como ejemplo)

ml de NaOH	pH vino
0.0	3.39
1.0	3.60
2.0	3.86

y se aplica la siguiente fórmula para el cálculo

$$\Delta pH / \Delta V = (pH_{n+1} - pH_n) / (V_{n+1} - V_n)$$

pH<sub>n</sub> y pH<sub>n+1</sub> son los pH de la solución de vino cuando se ha agregado los volúmenes V<sub>n</sub> y V<sub>n+1</sub>, respectivamente, de NaOH (n comienza en 1).

Tomando los dos primeros valores de la tabla 1 (n=1, n+1 =2), resulta

$$\Delta pH / \Delta V = (3,60 - 3,39) / (1 - 0) = 0,21$$

Para realizar el gráfico de  $\Delta pH / \Delta V$  vs  $\Delta V_m$ , se necesita el volumen medio de NaOH agregado

$$V_m = (V_n + V_{n+1}) / 2 = (0 + 1) / 2 = 0,5$$

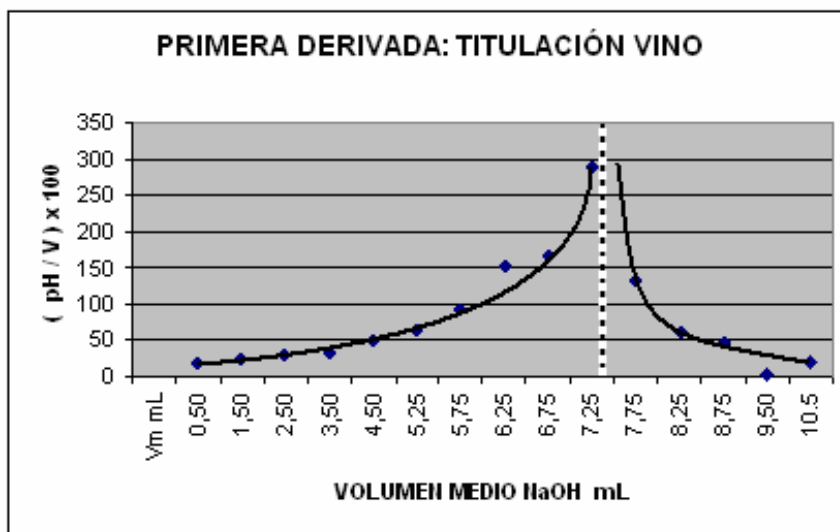
De la misma manera de los ejemplos de cálculo mostrados, se determinan los demás puntos de la tabla 2,

$\frac{\Delta pH}{\Delta V}$	V <sub>m</sub> ml	$\frac{\Delta pH}{\Delta V}$	V <sub>m</sub> ml	$\frac{\Delta pH}{\Delta V}$	V <sub>m</sub> ml
0.21	0.5	0.66	5.25	1.32	7.75
0.26	1.5	0.92	5.75	0.62	8.25
0.31	2.5	1.52	6.25	0.48	8.75
0.34	3.5	1.66	6.75	0.30	9.50
0.5	4.5	2.88	7.25	0.21	10.5

**Tabla 3 : Datos que permiten construir el gráfico de la primera derivada**

De los datos de la tabla 3, se observa que la mayor variación del  $\Delta pH / \Delta V$  ocurre entre 6,75ml a 7,25 ml de V<sub>m</sub>, para luego disminuir. \* Recordar que se busca el volumen exacto de NaOH en el punto de equivalencia final de la

titulación.



**Figura No 18 Gráfico 2  $\Delta \text{pH} / \Delta V$  vs  $V_m$**

Observe la forma que adquieren las ramas de la curva global; estas ramas son asíntotas a un eje vertical que pasa entre ambas ramas. La intersección de este eje con el de los  $V_m$ , es el volumen de NaOH en el punto de equivalencia ( solución ). En este caso está muy cerca de 7,25ml.

Cuando se necesita una mejor resolución, se puede realizar la segunda derivada; éste es un método de cálculo entre las diferencias de dos valores de  $\Delta \text{pH} / \Delta V$  consecutivos dividida por  $\Delta V$  y relacionar esta expresión con el volumen de NaOH agregado



## MÉTODO DE LA SEGUNDA DERIVADA

De acuerdo a lo señalado anteriormente y trabajando en forma parecida a los ejemplos de cálculo vistos, se hace las diferencias de los resultados de  $\Delta\text{pH} / \Delta\text{V}$  de la tabla 2 anterior, que se divide por el  $\Delta\text{V}$  de NaOH agregado de 2 mediciones consecutivas \*

**\*Hay que notar que una de las variables es el volumen de NaOH agregado y no su volumen medio (  $V_m$  )**

Para construir la tabla 4, se toman los datos de  $\Delta\text{pH} / \Delta\text{V}$  de la tabla 2 y se restan dos valores consecutivos, por ejemplo , construyamos dos puntos de esta tabla:

Ejemplo de cálculo para la construcción de tabla 4

De acuerdo a los 3 primeros datos de la tabla 3 y a los volúmenes agregados de NaOH, se tiene:

$\Delta\text{pH} / \Delta\text{V}$	mL de NaOH
0.21	1
0.26	2
0.31	3

Para el primer punto de la tabla 4, el cálculo es:

$$\frac{\Delta^2 pH}{\Delta V^2} = \left[ \left( \frac{\Delta pH}{\Delta V} \right)_2 - \left( \frac{\Delta pH}{\Delta V} \right)_1 \right] / \Delta V = 0.26 - 0.21 = 0.05$$

siendo el volumen de NaOH agregado de 1 ml y  $\Delta V = 1$  mL

mL de NaOH	$\Delta^2 pH / \Delta V^2$	mL de NaOH	$\Delta^2 pH / \Delta V$
1.0	0.05	6.5	0.28
2.0	0.05	7.0	2.44
3.0	0.03	7.5	-3.12
4.0	0.16	8.0	-1.2
5.0	0.16	8.5	-0.28
5.5	0.52	9.0	-0.18
6.0	1.2	10.0	-0.09

**Tabla 4.- Datos de segunda derivada y el volumen de NaOH agregado**

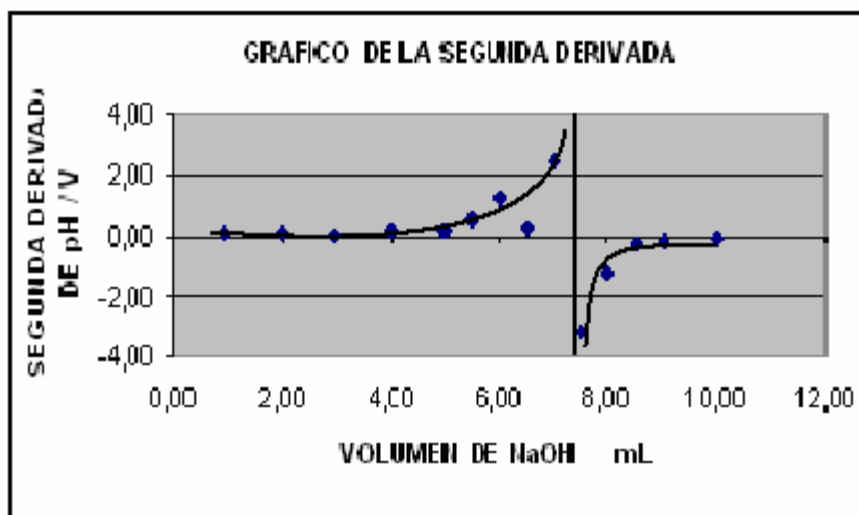


Figura 19 Gráfico 3: de  $\Delta^2\text{pH}/\Delta V^2$  vs mL de NaOH agregados

### Resultado exacto

Al observar la tabla 4, nos damos cuenta que a partir del valor más alto de  $\Delta^2\text{pH}/\Delta V^2 = 2.44$  viene un cambio fuerte y con signo negativo de esta misma variable, lo que indica que el cero, raíz u obtención del volumen exacto de NaOH en el punto de equivalencia, está entre esos valores.

ml NaOH	$\Delta^2\text{pH}/\Delta V^2$
7.0	2.44
7.5	-3.12

Se observa que la solución de este problema, se encuentra a 2,44 unidades del valor positivo y a 3,12 unidades del negativo, debido al cambio de signo. El

cambio total es de 5,56 unidades que fue provocado **por un cambio de 0,5 mL de NaOH**, por lo tanto la solución se encuentra entre 7,0 mL y 7,5 mL

Por regla de tres simple

0,5 mL de NaOH agregados provocan un cambio total de 5,56 unidades

X mL de NaOH agregados provocan un cambio total de 2,44

$$X = 2.44 \times 0.5 / 2.44 = 0.22 \text{ ml de NaOH}$$

Por lo tanto el volumen total exacto de NaOH es de 7 mL + 0,22 mL = **7,22 ml**

### **Conclusiones**

La determinación del punto final a través de la titulación con indicador, no es recomendable efectuarla para obtener un resultado confiable; Para el caso del vino, el error que se comete puede ser debido al cambio de color observado de la solución del vino o por la medición a través del papel de pH o por ambos simultáneamente.

La determinación potenciométrica es mucho más exacta y no importa que el punto final se haya alcanzado

antes que se termine el trabajo de la titulación.

### 6.10.5. Conductometría. <sup>(35)</sup>

Se busca determinar una relación entre la conductancia y la concentración del analito.

Hay dos tipos de conductores eléctricos:

- Conductores de 1º especie: son los metales que sólo tienen portadores negativos que son los electrones. La conducción de la corriente eléctrica produce un efecto físico que libera calor. Los electrones a medida que se desplazan chocan con las partículas cristalinas del sólido, se producen fricciones y se libera calor.

- Conductores de segunda especie: son soluciones de electrolitos y compuestos iónicos fundidos. En este caso hay portadores positivos (cationes) y portadores negativos (aniones) hay desprendimiento de calor y se produce una reacción química en la superficie de los electrodos.

Al electrodo negativo llegan los e- entonces hay reducción. Del electrodo positivo se van los e- entonces hay oxidación.

Consideraciones generales: la ley de Ohm establece que la intensidad de corriente  $i$ , que pasa por un conductor eléctrico es directamente proporcional a la fuerza electromotriz  $E$  e inversamente proporcional a la resistencia del conductor.  $i = E/R$

La resistencia que ofrece un conductor de material homogéneo al pasaje de la corriente eléctrica es directamente proporcional a la longitud del conductor e inversamente proporcional al área de la sección.

$$H = f(t) \cdot L/a$$

$l$ : longitud del conductor       $a$ : área de la sección

$f(t)$  es una propiedad característica del material denominada resistividad del material, es función de la temperatura.

En los conductores de segunda especie la resistividad  $f(t)$  depende de los materiales y la concentración de la solución electrolítica.

Se denomina **conductancia** a la inversa de la resistencia. La conductancia es la facilidad con la cual la corriente eléctrica circula por el conductor.

$\Lambda$ : conductancia  $\Lambda = 1/R$  [ $\Omega^{-1}$ ]

$$\Lambda = 1/f(t) \cdot A/l = L \cdot a/l$$

$L = 1/f(t)$ : conductividad. La inversa de la resistividad se denomina conductividad y es la conductancia de un cubo de material de 1 cm de largo y  $1\text{m}^2$  de sección transversal.

La conductividad de una solución de un electrolito depende de que tipos de iones están presentes en la solución y de la concentración de estos iones. Es decir, la conductividad depende de los iones en solución y de su concentración.

-Si comparamos dos soluciones con distintos tipos de iones ( $H^+$  y  $ClO_4^-$ ) pero con la misma concentración 1M se observa que: los protones se mueven con mayor facilidad que los  $ClO_4^-$  porque son más pequeños, entonces la solución de  $H^+$  tiene mayor conductividad que la solución de clorato. Si los iones son pequeños se mueven más rápido y conducen mejor la electricidad.

-Si comparamos dos soluciones de la misma concentración con iones de igual tamaño, el ión que posee más carga tiene mayor conductividad de corriente eléctrica. A mayor relación carga/masa, conduce mejor la electricidad.

-Si en una solución, la concentración de iones es alta, los iones chocan entre sí dificultando el transporte de cargas a temperatura constante la conductividad depende sólo de 2 factores: la  $[ ]$  de iones y la relación carga/ masa de cada ión.

Si mantenemos la longitud y sección de conductor constantes, la conductancia de los electrolitos fuertes aumenta a medida que la  $[ ]$  disminuye y se aproxima a un valor límite denominado conductancia a dilución infinita. Busco la dilución infinita, es decir, que agrego solvente hasta que la separación de los iones no

es más significativa. Se llega a un punto en el que la dilución es tan grande por más que siga diluyendo no mejora la conductividad.

A la dilución infinita los iones actúan independientemente y cada uno contribuye a la conductividad total

Si tengo una solución de  $H^+$  y otra solución de  $OH^-$  tal que la solución de  $OH^-$  es 3 veces más concentración que la solución de protones, los  $OH^-$  van a transportar + carga. La conductividad depende de la concentración de iones y la relación  $Q/m$

El aumento de conductividad en la mayoría de los iones es de un 2 % por cada grado que se eleve la  $t^{\circ}$ . Es importante dejar que el contenido de la célula de conductividad alcance el equilibrio térmico antes de medir la conductancia. La conductancia de los electrolitos débiles depende del grado de ionización que aumenta con la  $t^{\circ}$

### **Conductometría directa:**

Si se trabaja con solución de NaCl para conocer su concentración utilizar el método conductométrico.

Se prepara una solución patrón de NaCl de concentración conocida; a cada protón se le mide la conductancia. Luego se Construye la curva de calibración, de valores de conductancia en función de las concentraciones



Tomar la muestra incógnita y medir la conductancia. Con ese valor de conductancia entrar en el gráfico y medir la [ ] deseada.

Una vez que está establecida la curva de calibración, medir la conductancia de la muestra y sacar la concentración.

A diferencia de los métodos potenciométricos que son selectivos, los métodos conductométricos no lo son. Sino que determinan la concentración de todos los iones que están en solución. Si se analiza un agua de riego, no importa que iones hay, sino la cantidad de iones totales del agua. La cantidad de iones presentes es proporcional a la conductancia.

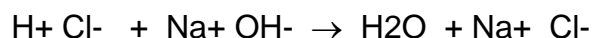
“se define la salinidad de un agua, como la concentración de una solución de NaCl que tenga igual conductancia que el agua de riego que se esta analizando”

#### **6.10.6. Titulaciones conductométricas<sub>(35)</sub>**

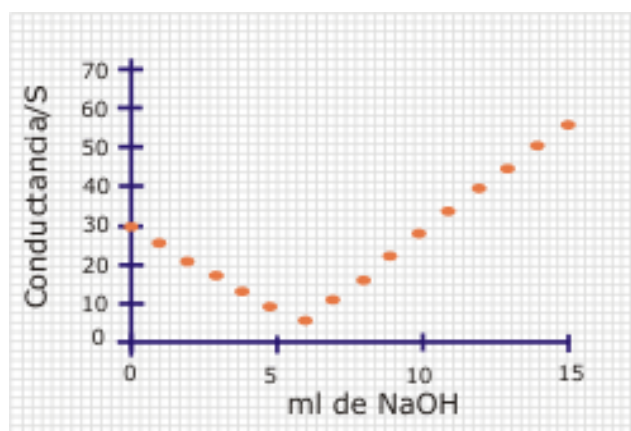
Acido fuerte con base fuerte: se mide cada vez la conductancia, frente al volumen total de titulante agregado. El valor de conductancia depende de la [ ] de iones y se altera por efecto de la dilución. Para eliminar el efecto de la dilución, se trabaja con la conductancia corregida  $\Lambda \text{ corregida} = (V_i / V_i + V_a) * \Lambda$  (conductancia medida)

Si se tiene un ácido fuerte, al estar muy disociado, la [ ] de  $H^+$  es alta, entonces se obtiene un valor elevado de conductancia.

Al agregar base, la conductancia primero disminuye debido al reemplazo del ión hidrógeno (conductividad 350) por el catión de la base agregada ( $Na^+$ : conductividad 40 –80)



Hay una caída lineal de la conductancia hasta que la [ ] de Na es tal que la disminución de la conductancia es menor.



**Figura 20 Grafica de la conductancia en función del volumen del titulante agregado. Titulación de una solución de HCl con una de NaOH como titulante**

Después de alcanzado el punto de equivalencia, la conductancia aumenta rápidamente con las adiciones de base fuerte debido a la gran  $[ ]$  y conductividad de los iones oxidrilos. El crecimiento de la conductancia es proporcional a la  $[ ]$  de iones  $\text{OH}^-$  que hay en el medio pero la pendiente es menor.

Las dos ramas de la curva son líneas rectas y su intersección da el punto final.

Interesan los tramos alejados que son lineales, no interesa el punto de equivalencia.

Si disminuye la  $[ ]$  inicial del ácido a titular la pendiente es menor y el punto de equivalencia se desplaza a volúmenes menores de base. Entonces se puede emplear el mismo método de titulación pero con una base fuerte u luego con una base débil.

La curva de titulación de una base débil tiene menos pendiente y el punto de equivalencia es el mismo.

Ácido fuerte con base débil: la titulación de un ácido fuerte con una base medianamente débil se representa en la titulación del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  con  $\text{NH}_4\text{OH}$ . La primer rama de la gráfica representa la sustitución del ión hidrógeno  $\text{H}^+$  por el ión amonio, durante la neutralización, después del punto final, la curva se hace

casi horizontal, puesto que el exceso de  $\text{NH}_4\text{OH}$  no se ioniza apreciablemente en presencia del ión aminio de la solución.

Titulación de una mezcla de un ácido débil y un ácido fuerte con una base fuerte: una mezcla de  $\text{HCl}$  y  $\text{CH}_3\text{COOH}$

Agregar una base fuerte a la mezcla de ácidos fuerte y débil.

- 1) La conductancia disminuye hasta que el ácido fuerte se neutralice. Mientras haya  $\text{HCl}$  presente, los protones que se neutralizan son ellos, hasta que se neutralice todo el  $\text{HCl}$ .
- 2) Al neutralizarse el ácido débil formando la sal correspondiente aumenta la conductancia, pero lentamente debido a los cationes  $\text{Na}^+$ . Los iones  $\text{OH}^-$  reaccionan con el ácido débil.
- 3) Al neutralizarse todo el ácido acético la conductancia aumenta con mayor pendiente. Los iones  $\text{OH}^-$  aumentan mucho la conductancia

$V_1$ : es el volumen de base correspondiente a los eq de ácido fuerte.

$V_2$ : es el volumen de base correspondiente a los eq de ácido fuerte y ácido débil

$V_2 - V_1$ : volumen de base correspondiente sólo a los eq de base débil

Las tres ramas de la curva son líneas rectas excepto en las porciones curvas que corresponden a las proximidades de:

- primer punto final, al aumentar la disociación de ácido débil

- segundo punto final, por hidrólisis de la sal de ácido débil

### **6.11 Cartas Didácticas de la Asignatura de Química Analítica Cuantitativa**

El estudio de la metodología didáctica en el proceso educativo universitario es de suma importancia, ya que prácticamente a través de ella se concretiza las intenciones pedagógicas en una determinada asignatura, además que sirve de factor articulador de todos los elementos constitutivos del mismo proceso.

El docente establece las pautas de una metodología participativa que se constituya en factor favorecedor para que el estudiantado desarrolle un aprendizaje significativo y relevante; fomentar el protagonismo de estudiante en el desarrollo de cada una de las actividades didácticas, debe estar orientado al desarrollo de competencias.

Esta planificación esta elaborada desde el enfoque de competencias, es por ello que lo primero que se presenta son las competencias básicas que se pretenden desarrollar, los indicadores de dichas competencias, la estrategia de trabajo, el sistema de evaluación y los recursos didácticos básicos para su implementación.

**COMPETENCIAS:**

El participante al final de desarrollo:

1. Valora su práctica docente, mediante el análisis crítico de la metodología didáctica desarrolla en las asignaturas que trabaja, de manera que pueda validar cada una de las estrategias didácticas empleadas.
2. Planifica una unidad didáctica de un programa de asignatura tomando en cuenta los principios de la metodología participativa de manera que le sirva de referente para su planificación didáctica en el futuro.
3. Desarrolla relaciones efectivas y sólidas, haciendo uso de una comunicación asertiva y adecuada flexibilidad, que permitan tomar en cuenta los factores implicados en las relaciones laborales y personales para construir ambientes adecuados para el trabajo y el aprendizaje.

**Cuadro No 7. Indicadores con respecto a las competencias didacticas**

COMPETENCIAS (con respecto a la descripción de los literales anteriores)	INDICADORES
1	a) Cuando trabaja en grupo aporta sus conocimientos y experiencias en los temas que se están abordando. b) En los trabajos teórico hace un análisis crítico de sus conocimientos y experiencias c) En plenaria comparte sus conocimientos y experiencias con los demás participantes. d) Define el enfoque metodológico con que se esta desarrollando la metodología de las asignaturas. e) Plantea aspectos que le permitan mejorar la manera como pautar la metodología didáctica en su asignatura.
2	f) Incorpora citas y/o referencias de las fuentes impresas consultadas en coherencia con el trabajo desarrollado. g) Incorpora referencias de las fuentes electrónicas consultadas en coherencia con el trabajo desarrollado. h) En las producciones y participaciones hay coherencia entre los argumentos o ideas expuestas.

	<p>i) Expresa claramente las ideas principales con términos acordes a su nivel profesional.</p> <p>j) Sus opiniones guardan coherencia con el tema y reflejan un ejercicio de razonamiento.</p> <p>k) Sus opiniones evidencian un sentido práctico que contribuye a mejorar el ejercicio docente.</p> <p>l) Hace propuestas pertinentes y oportunas para dar respuesta a problemas o situaciones concretas.</p> <p>m) Durante el trabajo de grupo, participa desempeñando uno o varios de los siguientes papeles: pregunta, da respuestas, profundiza, sistematiza, sintetiza, rebate o analiza manteniendo la coherencia con el tema.</p> <p>n) Posee una cuenta de correo electrónico activa.</p> <p>o) Mantiene contacto frecuente con su facilitador y compañeros a través de correo electrónico para intercambiar información y documentación relacionada con el curso.</p>
3	<p>p) Establece relaciones que le permitan integrarse a los diferentes grupos de los que forma parte durante el curso.</p> <p>q) Colabora con el aprendizaje del grupo compartiendo recursos y conocimientos.</p> <p>r) Maneja los conflictos en las discusiones de grupo, sin afectar la armonía y productividad.</p> <p>s) Toma decisiones acordes con los intereses del grupo y elige los mejores medios para concretarlas.</p> <p>t) Practica el dialogo y establece acuerdos.</p> <p>u) En sus propuestas educativas mantiene presente la importancia de la vivencia ciudadana de los educandos.</p> <p>v) Respeta las diferencias individuales en todas las circunstancias.</p> <p>w) Promueve la equidad de genero en la practica educativa.</p> <p>x) Utiliza un lenguaje incluyente no sexista.</p>

### Cuadro No 8. Contenidos de una Carta Didáctica

CONTENIDOS CONCEPTUALES	CONTENIDOS PROCEDIMENTALES	CONTENIDOS VALORICOS
<p>1. Tipo de metodología: Participativa docente-alumno. (el alumno busca su propio aprendizaje)</p> <p>2. Procedimiento didáctico lógico: De lo sencillo a lo complejo.</p> <p>3. Rol de docente y alumno: Ambos aprenden (ambos escuchan) es metodología participativa. El docente solo es guía y orienta al conocimiento (facilitador).</p>	<p>1. Para cada tema considerar conocimientos previos.</p> <p>2. Dar un marco teórico básico sobre cada temática.</p> <p>3. Participación activa de alumnos sobre preguntas o dudas, experiencias propias, reflexión sobre algún tema.</p> <p>4. Fomentar la reflexión crítica (el docente es facilitador y no solo el habla)</p> <p>5. Permitir el trabajo en</p>	<p>En o durante el curso se deberá:</p> <p>1. Expresar el conocimiento con claridad y precisión.</p> <p>2. Escuchar con atención, tanto al docente como al alumno.</p> <p>3. Actuar con respeto y serenidad.</p> <p>4. Elaborar los trabajos exaula respetando las normas básicas de presentación.</p>

<p>4. Secuencia didáctica: Se parte de lo ya conocido.</p> <p>5. Técnicas participativas: Exposición oral dialogada, análisis de material de apoyo escrito, trabajo grupal o de parejas, discusión de participantes.</p>	<p>equipo como eje central (ejercicios y problemas debe participar no solo el docente.)</p> <p>6. Permitir la investigación bibliográfica.</p>	<p>5. Basar el trabajo educativo en el aprendizaje significativo y relevante para el alumno. (es significativo, cuando lo que se enseña , interesa al alumno para ser utilizado en el futuro.)</p>
--	--	--

## METODOLOGÍA DIDÁCTICA:

### 1. Principios de Procedimientos:

- a) Para el abordaje de cada uno de los temas se tomara en cuenta los conocimientos previos de los participantes.
- b) Se dará un marco teórico básico sobre cada uno de los temas tratados.
- c) Se establecerá la participación activa de los participantes, ya sea que ellos formulen preguntas para clarificar sus dudas, compartan sus propias experiencias y sus argumentaciones sobre los temas tratados, socialicen sus trabajos realizados.
- d) Se fomentará la reflexión crítica en el desarrollo de cada uno de los temas.
- e) El trabajo en equipo se mantendrá como el eje metodológico central del modulo.
- f) Se mantendrá una articulación entre las actividades básicas con las cuales se desarrolla el modulo (sesiones presénciales y trabajo ex aula)

### 2. Momentos del Proceso:



- a) Establecimiento del pacto pedagógico
- b) Exploración de conocimientos previos
- c) Desarrollo de competencias
- d) Culminación del proceso de desarrollo de competencias.

2. Técnicas didácticas:

- a) Exposición dialogada
- b) Análisis de documentos
- c) Trabajo grupal presencial
- d) Discusión entre los participantes
- e) Trabajo no presencial
- f) Reflexión personal
- g) Evaluación cualitativa

**- METODOLOGÍA:**

- a) Clases Teóricas y clases Prácticas.
- b) Discusión grupal de temas relacionados, con la modalidad de seminarios.
- c) Discusión y comentarios de trabajos relacionados con la clase.
- d) Resolución de problemas.

## **SEMINARIOS.**

El objeto de los seminarios de autoestudio, es instar a los alumnos a encarar el aprendizaje sin participación del docente, excepto para consultas. Servirá para desarrollar criterios de: selección de bibliografía, selección de aspectos importantes del tema en cuestión y, sobre todo, para el desarrollo de temas en forma global. Para la realización de los seminarios se divide al alumnado en grupos, asignando distintos temas que abordarán y expondrán en forma autónoma.

Los distintos grupos deberán presentar los temas con exposición al resto de la clase. La cátedra exigirá, además, un reporte escrito para su evaluación.

Es importante señalar que los temas propuestos guardan estrecha relación e incumbencia de la materia respetando el nivel y estadio que corresponde de acuerdo a la etapa del estudio que se imparte, con temas de aplicación

### **- PARA EL APRENDIZAJE AUTÓNOMO:**

(Búsqueda de información en Internet, utilización de medios multimediales de enseñanza, Utilización de libros y revistas científicas, películas, videos, guías de lectura de material impreso, guías de resolución de ejercicios de aplicación, etc.) Se considera que los alumnos, para poder aprehender adecuadamente los temas desarrollados, deben dedicar una porción de su tiempo, fuera de cátedra, para el estudio y comprensión y asimilación del tema discutido.

## SISTEMA DE EVALUACIÓN

La evaluación se realizará desde dos enfoques:

a) Evaluación cualitativa: se valorará tanto el proceso de la experiencia, como el aprendizaje de los participantes, con la intención de que se pueda plantear el proceso educativo que está en desarrollo.

b) Evaluación cuantitativa: con ella se definirá la nota del participante al final del curso

### - REGIMEN DE EVALUACION:

Las evaluaciones deberán ser continuas al igual que las evaluaciones de los trabajos prácticos de laboratorio. Se requieren de **exámenes parciales**, los seminarios se evalúan una vez finalizado el seminario.

La regularidad está condicionada a los resultados de los exámenes parciales, que serán **siempre escritos**. Los criterios de evaluación consideran la formación global del alumno. En la calificación final se tendrá en cuenta los resultados obtenidos en los exámenes, prácticas, seminarios, presentación de trabajos, así como la asistencia a clases.

**Cuadro No 9. Régimen de evaluación por actividades**

ACTIVIDAD DE EVALUACION	CANTIDAD	PORCENTAJE
Exámenes parciales teóricos	3	40%
Exámenes cortos teóricos	3	15%
Examen guías de discusión	3	10%
Seminarios	1	10%
Practicar de laboratorio		25%
	TOTAL	100%

**Cuadro No 10. RECURSOS DIDÁCTICOS BÁSICOS**

CATEGORÍA	RECURSOS
Infraestructura	Salón para impartir las clases con capacidad para albergar todos los alumnos de manera cómoda.
Equipo	Retroproyector
	Multimedia
	Computadora
	Pizarra
Papelería	Borrador para pizarra
	Pliegos de papel bond
	Plumones para papel de diferentes colores
	Acetatos térmicos
	Plumones para acetatos no permanentes
	Rollos de tirro
	Hojas de papel bond
	Engrapadora
	Lapiceros
Otros	Fotocopia de agenda de trabajo
	Fotocopia de material de apoyo
	Fotocopia de guías de trabajo

## **-PROGRAMA ANALITICO**

### **PROGRAMA. Sintético.**

1. Aspectos generales del análisis químico.
2. Propiedades físico-químicas útiles para el análisis.
3. Utilización de los equilibrios.
4. Pre -tratamientos y tratamientos de muestras.
5. Reactivos y reacciones en el análisis químico.
6. Análisis cuantitativos. Técnicas gravimétricas y volumétricas.
7. Métodos instrumentales clásicos: Métodos electroanalítico.

## Cuadro No 11. Carta Didáctica

### CONTENIDOS. POR UNIDAD

UNIDAD 1: INTRODUCCIÓN A LA QUÍMICA ANALÍTICA CUANTITATIVA				
<p><b>Objetivo General:</b> Introducir al estudiante en los métodos y técnicas utilizados en el Análisis Químico Cuantitativo.</p> <p><b>Objetivos Específicos:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Dar a conocer a los estudiantes los principios básicos de seguridad en el Laboratorio.</li> <li>- Conocer los tipos de errores que se pueden dar en el Análisis Químico Cuantitativo.</li> <li>- Interpretar las consideraciones que se deben tomar para el tratamiento de una muestra.</li> </ul>				
CONTENIDOS	ACTIVIDADES	PROCEDIMIENTOS	RECURSOS	EVALUACION
1. Control de asistencia.  2. Presentación del docente, auxiliares y temas.  3. Explicación de normas de convivencia (orden y respeto)  4. Exploración de conocimientos previos sobre el Análisis Químico (fomentar intereses de los alumnos).  5. Contenidos a. Conceptos <sub>(10)</sub> b. Clasificación de Los Métodos de Análisis Químico Cuantitativo, Generalidades <sub>(10)</sub>	1. Registro de asistencia con ayuda de auxiliares.  2. Lluvia de ideas sobre conocimientos previos.  3. Exposición dialogada del tema.  4. Exposición y reparto de material de apoyo.(el análisis de la temática se realiza en siguiente clase)	1. Los participantes firman la hoja de asistencia.  2. El docente realiza la presentación de su persona y del tema.  3. Los alumnos deben proponer normas de convivencia (por lo menos dos; derechos y deberes)  4. El docente presenta el tema, ayudado por material didáctico (cañón, computadora o retroproyector) y material de apoyo escrito (si no se da en clase puede	Salón de clases  Pizarra  Plumones  Retroproyector  Multimedia  Computadora  Borrador de pizarra  Lista de asistencia	La primer evaluación  incluirá las unidades 1, 2, 3 distribuidas de la siguiente manera:  Examen corto: Unidad1  Examen parcial: Unidades:2 y 3

<p>c. Etapas Del Análisis Químico Cuantitativo<sup>(19,20)</sup>  d. Elección del Método<sup>(12,13)</sup></p> <p>e. Fiabilidad De Los Datos Obtenidos, Precisión, Exactitud</p> <p>f. Errores en El Análisis<sup>(21)</sup></p> <p>g. Muestreo, Tipos de Muestreo<sup>(29)</sup>  h. Proceso del Análisis</p> <p>i. Material a Utilizar<sup>(26,27,28)</sup>  j. Seguridad en El Laboratorio<sup>(30)</sup>  k. Las Viñetas De Los Reactivos<sup>(32,33)</sup>  l. Los Símbolos de Peligrosidad<sup>(22)</sup>  m. Estándares<sup>(31)</sup></p>	<p>5. Participación de los alumnos sobre dudas o preguntas con relación al tema expuesto</p> <p>6. Exposición de seminario.</p> <p>7. Evaluación oral del seminario por parte del docente a los expositores</p>	<p>fotocopiarlo.</p> <p>5. Entablar una discusión entre los alumnos en donde expresen sus dudas o preguntas en relación al tema impartido.</p> <p>6. Los alumnos presentaran el tema de seminario con la ayuda de material didáctico.</p> <p>7. Los alumnos expositores proporcionaran a los asistentes materiales de apoyo relacionados con el tema expuesto.</p> <p>8. El docente realizara una serie de preguntas a los alumnos expositores para su evaluación.</p>	<p>Material de apoyo escrito</p>	<p>Examen de discusión:</p> <p>Unidades: 2 y 3</p> <p>Evaluación oral de los seminarios y evaluación del trabajo escrito.</p>
<p><b>UNIDAD 2: ANÁLISIS GRAVIMÉTRICO</b></p>				
<p><b>Objetivo General:</b>  Proporcionar al estudiante las bases y principios fundamentales para la realización de un Análisis Químico Gravimétrico</p> <p><b>Objetivos Específicos:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Dar a conocer la clasificación del método Gravimétrico</li> <li>- Interpretar los requisitos para obtener un precipitado cuantitativo</li> <li>- Conocer los requisitos del método Gravimétrico en su precipitación para que el estudiante tenga una buena interpretación de resultados.</li> </ul>				

CONTENIDOS	ACTIVIDADES	PROCEDIMIENTOS	RECURSOS	EVALUACIÓN
<p>a. Fundamento y concepto de Métodos Gravimétricos<sub>(10)</sub></p> <p>b. Clasificación de los Métodos Gravimétricos: Método por volatilización o Desprendimiento<sub>(11)</sub>, Método por Precipitación<sub>(11)</sub></p> <p>c. Proceso del Análisis Gravimétricos: Formación del Precipitado<sub>(11)</sub>, Digestión<sub>(11)</sub>, Separación del Precipitado<sub>(11)</sub>, Lavado<sub>(11)</sub>, Calcinación y Pesada<sub>(11)</sub>, Cálculos<sub>(11)</sub>.</p> <p>d. Factores que afectan a solubilidad de los precipitados<sub>(11)</sub></p>	<p>1. Registro de asistencia con ayuda del auxiliar.</p> <p>2. Presentación del tema por parte del docente.</p> <p>3. Lluvia de ideas sobre conocimientos previos.</p> <p>4. Exposición del tema y reparto de material de apoyo.(se entregara guía de ejercicios. El análisis de la temática se realiza en siguiente clase)</p> <p>5. Espacio de preguntas y respuestas</p> <p>6. Exposición de los temas que serán impartidos en forma de seminarios por parte de los alumnos.</p>	<p>1. Los participantes firman la hoja de asistencia.</p> <p>2. El docente presenta el tema, ayudado por material didáctico (cañón, computadora o retroproyector) y proporcionará material de apoyo escrito (si no se da en clase puede fotocopiarlo).</p> <p>3. Aclaración de dudas y/o resolución de algunos problemas de la guía de ejercicios; se podrá trabajar en forma grupal.</p> <p>4. Los alumnos presentarán el tema de seminario con la ayuda de material didáctico.</p> <p>5 Los alumnos expositores proporcionarán a los asistentes materiales de apoyo relacionado con el tema expuesto.</p>	<p>Salón de clases</p> <p>Pizarra</p> <p>Plumones</p> <p>Retroproyector</p> <p>Multimedia</p> <p>Computadora</p> <p>Borrador de pizarra</p>	



	7. Lluvia de preguntas y respuestas con relación al seminario.  8. Evaluación oral por parte del docente a los alumnos expositores.	6. El docente realizará una serie de preguntas a los alumnos expositores para su evaluación.		
<b>UNIDAD 3: VOLUMÉTRICA DE NEUTRALIZACIÓN</b>				
<b>Objetivo General:</b> Proporcionar al estudiante los principios necesarios para la realización de un Análisis de Neutralización.				
<b>Objetivo Especifico:</b> - Conocer la clasificación de la Volumetría de neutralización. - Dar a conocer al estudiante las principales aplicaciones de la volumetría de Neutralización.				
<b>CONTENIDOS</b>	<b>ACTIVIDADES</b>	<b>PROCEDIMIENTOS</b>	<b>RECURSOS</b>	<b>EVALUACIÓN</b>
a. Generalidades <sub>(10)</sub>  b. conceptos <sub>(10)</sub> teóricos de Ácidos y Bases dependiendo de su estructura y reacciones que presentan  c. Peso Equivalente de Neutralización <sub>(10)</sub>	1. Registro de asistencia con ayuda del auxiliar.  2. Presentación del tema por parte del docente.  3. Lluvia de ideas sobre conocimientos previos.	1. Los participantes firman la hoja de asistencia.  2. El docente presenta el tema, ayudado por material didáctico (cañón, computadora o retroproyector) y proporcionará material de apoyo escrito (si no se da en clase puede fotocopiarlo)	Salón de clases  Pizarra  Plumones  Retroproyector  Multimedia  Computadora  Borrador de	

<p>d. Clasificación de los Estándares utilizados en la Neutralización<sub>(10)</sub></p> <p>e. Clasificación de las valoraciones de Neutralización<sub>(10)</sub></p> <p>f. Clasificación de Valoraciones Ácido-Base en medio acuoso<sub>(10)</sub></p> <p>g. Aplicaciones<sub>(12)</sub></p>	<p>4. Exposición del tema y reparto de material de apoyo. (se entregará guía de ejercicios. El análisis de la temática se realiza en siguiente clase)</p> <p>5. Espacio de preguntas y respuestas</p> <p>6. Exposición de los temas que serán impartidos en forma de seminarios por parte de los alumnos.</p> <p>7. Lluvia de preguntas y respuestas con relación al seminario.</p> <p>8. Evaluación oral por parte del docente a los alumnos expositores.</p>	<p>3. Aclaración de dudas y/o resolución de algunos problemas de la guía de ejercicios; se podrá trabajar en forma grupal.</p> <p>4. Los alumnos presentarán el tema de seminario con la ayuda de material didáctico.</p> <p>5 Los alumnos expositores proporcionarán a los asistentes materiales de apoyo relacionado con el tema expuesto.</p> <p>6. El docente realizará una serie de preguntas a los alumnos expositores para su evaluación.</p>	<p>pizarra</p> <p>Lista de asistencia</p> <p>Material de apoyo escrito</p>	
---	--	--	--	--

<b>UNIDAD 4: VALORACIONES ACIDO-BASE EN MEDIO ACUOSO</b>				
<b>Objetivo General:</b> Proporcionar al estudiante los conocimientos teóricos y experimentales necesarios para la interpretación en las valoraciones ácido-base que se verifican en medio acuoso.				
<b>Objetivos Específicos:</b> - Mostrar al estudiante las aplicaciones de la teoría ácido-base a las determinaciones cuantitativas. - Dar a conocer los principales Indicadores para su aplicación en este tipo de valoraciones ácido-base. - interpretar las diferentes valoraciones ácido-base en medio acuoso para que el estudiante sepa diferenciar una de otra.				
CONTENIDOS	ACTIVIDADES	PROCEDIMIENTOS	RECURSOS	EVALUACIÓN
a. Concepto de equilibrio Acido-Base <sub>(17)</sub> b. Calculo de pH c. Soluciones reguladoras <sub>(12)</sub> d. Curvas de valoración: i. Valoraciones de un Ácido fuerte frente a Base fuerte <sub>(12)</sub> , ii. Valoraciones de un Ácido débil frente a Base fuerte <sub>(4,11)</sub> , iii. Valoraciones de una Base débil frente a Ácido fuerte <sub>(4,11)</sub> , iv. Valoraciones de Base débil frente a Ácido débil <sub>(11)</sub> e. Localización del punto final <sub>(4)</sub>	1. Registro de asistencia con ayuda del auxiliar. 2. Presentación del tema por parte del docente. 3. Lluvia de ideas sobre conocimientos previos. 4. Exposición del tema y reparto de material de apoyo.(se entregara guía de ejercicios. El análisis de la temática se realiza en siguiente clase)	1. Los participantes firman la hoja de asistencia. 2. El docente presenta el tema, ayudado por material didáctico (cañón, computadora o retroproyector) y proporcionará material de apoyo escrito (si no se da en clase puede fotocopiarlo. 3. Aclaración de dudas y/o resolución de algunos problemas de la guía de ejercicios; se podrá trabajar en forma grupal. 4. Los alumnos presentarán el tema de seminario con la ayuda de material didáctico.	Salón de clases Pizarra Plumones Retroproyector Multimedia Computadora Borrador de pizarra Lista de asistencia Material de apoyo escrito	La segunda evaluación incluirá las unidades 4, 5, 6 distribuidas de la siguiente manera: Examen corto: Unidad 4 Examen parcial: Unidades:5 y 6 Examen de discusión: Unidades:4 y 5 Evaluación oral de los seminarios y evaluación del trabajo escrito.

<p>f. Indicadores</p> <p>Acido-Base<sub>(4,12)</sub>:</p> <p>Concepto<sub>(4,12)</sub>, Rango de Viraje<sub>(12)</sub></p>	<p>5. Espacio de preguntas y respuestas</p> <p>6. Exposición de los temas que serán impartidos en forma de seminarios por parte de los alumnos.</p> <p>7. Lluvia de preguntas y respuestas con relación al seminario.</p> <p>8. Evaluación oral por parte del docente a los alumnos expositores.</p>	<p>5 Los alumnos expositores proporcionarán a los asistentes materiales de apoyo relacionado con el tema expuesto.</p> <p>6. El docente realizará una serie de preguntas a los alumnos expositores para su evaluación.</p>		
<p><b>UNIDAD 5: VALORACIONES ÁCIDO-BASE EN MEDIO NO ACUOSO</b></p>				
<p><b>Objetivo General:</b>          Conocer la teoría y principios básicos en los que se fundamenta este tipo de valoraciones</p> <p><b>Objetivos Específicos:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Conocer la teoría necesaria para que el estudiante sepa diferenciar entre una valoración ácido-base en medio acuoso de una valoración ácido-base en medio no acuoso</li> <li>- proveer de la teoría necesaria para la elección de los disolventes adecuados para este tipo de valoraciones.</li> <li>- proporcionar al estudiante la aplicabilidad de este tipo de valoraciones ácido-base en medio no acuoso.</li> </ul>				

CONTENIDOS	ACTIVIDADES	PROCEDIMIENTOS	RECURSOS	EVALUACIÓN
a. Introducción <sub>(4)</sub> b. Razones para elegir un disolvente No acuoso <sub>(10)</sub> c. Teoría Acido y Base según Bronsted – Lowry <sub>(10)</sub> d. Clasificación de los disolventes <sub>(10)</sub> : i. solventes anfiproticos, ii. solventes Inertes o Aproticos e. Efecto del solvente No acuoso durante la Reacción <sub>(10)</sub> : i. Efecto Nivelador de los solventes, ii. Efecto Diferenciador de los solventes	1. Registro de asistencia con ayuda del auxiliar. 2. Presentación del tema por parte del docente. 3. Lluvia de ideas sobre conocimientos previos. 4. Exposición del tema y reparto de material de apoyo. (se entregara guía de ejercicios. El análisis de la temática se realiza en siguiente clase) 5. Espacio de preguntas y respuestas 6. Exposición de los temas que serán impartidos en forma de seminarios por parte de los alumnos.	1. Los participantes firman la hoja de asistencia. 2. El docente presenta el tema, ayudado por material didáctico (cañón, computadora o retroproyector) y proporcionará material de apoyo escrito (si no se da en clase puede fotocopiarlo). 3. Aclaración de dudas y/o resolución de algunos problemas de la guía de ejercicios; se podrá trabajar en forma grupal. 4. Los alumnos presentarán el tema de seminario con la ayuda	Salón de clases Pizarra Plumones Retroproyector Multimedia Computadora Borrador de pizarra Lista de asistencia Material de apoyo escrito	

<p>f. Constante de Autoprotolisis<sub>(12)</sub> g. Constante Dieléctrica<sub>(4)</sub> h. Aplicaciones<sub>(13)</sub></p>	<p>5. Lluvia de preguntas y respuestas con relación al seminario. 6. Evaluación oral por parte del docente a los alumnos expositores.</p>	<p>de material didáctico. 5 Los alumnos expositores proporcionarán a los asistentes materiales de apoyo relacionado con el tema expuesto. 6. El docente realizará una serie de preguntas a los alumnos expositores para su evaluación.</p>		
--	---	--	--	--

**UNIDAD 6: VALORACIONES CON FORMACIÓN DE PRECIPITADOS**

**Objetivo General:**

Proporcionar los conocimientos teóricos y prácticos en los que se basa este método de cuantificación

**Objetivos Específicos:**

- Interpretar los diferentes métodos para la determinación de Haluros en este tipo de Valoración.
- Dar a conocer las principales causas de error que pueden afectar las valoraciones Argentométricas.
- Proporcionar los conocimientos necesarios para que el estudiante pueda determinar el punto final en las valoraciones Argentométricas.

CONTENIDOS	ACTIVIDADES	PROCEDIMIENTOS	RECURSOS	EVALUACIÓN
<p>a. Generalidades <sub>(13)</sub>, Fundamento (Argentometría)</p>	<p>1. Registro de asistencia con ayuda del auxiliar.</p>	<p>1. Los participantes firman la hoja de asistencia.</p>	<p>Salón de clases Pizarra</p>	
<p>b. Solubilidad y factores que lo afectan<sub>(4,12)</sub></p>	<p>2. Presentación del tema por parte del docente.</p>	<p>2. El docente presenta el tema, ayudado por material didáctico</p>	<p>Plumones Retroproyector</p>	
<p>c. Diferentes clases de</p>		<p>(cañón, computadora o</p>		

<p>Indicadores para las titulaciones Argentométricas<sup>(13)</sup></p> <p>d. Curva de valoración<sup>(12)</sup></p> <p>e. Detección visual del punto final en Argentometría<sup>(10)</sup></p> <p>f. Método de Mohr<sup>(7)</sup></p> <p>g. Método de Volhard<sup>(7)</sup></p> <p>h. Método de Fajans<sup>(7)</sup></p> <p>i. Aplicaciones<sup>(13)</sup></p>	<p>3. Lluvia de ideas de conocimientos previos.</p> <p>4. Exposición del tema y reparto de material de apoyo.(se entregara guía de ejercicios. El análisis de la temática se realiza en siguiente clase)</p> <p>5. Espacio de preguntas y respuestas</p> <p>6. Exposición de los temas que serán impartidos en forma de seminarios por parte de los alumnos.</p> <p>7. Lluvia de preguntas y respuestas con relación al seminario.</p> <p>8. Evaluación oral por parte del docente a los alumnos .</p>	<p>retroproyector) y proporcionará material de apoyo escrito (si no se da en clase puede fotocopiarlo.</p> <p>3. Aclaración de dudas y/o resolución de algunos problemas de la guía de ejercicios; se podrá trabajar en forma grupal.</p> <p>4. Los alumnos presentarán el tema de seminario con la ayuda de material didáctico.</p> <p>5 Los alumnos expositores proporcionarán a los asistentes materiales de apoyo relacionado con el tema expuesto.</p> <p>6. El docente realizará una serie de preguntas a los alumnos expositores para su evaluación.</p>	<p>Multimedia</p> <p>Computadora</p> <p>Borrador de pizarra</p> <p>Lista de asistencia</p> <p>Material de apoyo escrito</p>	
---	--	---	---	--

<b>UNIDAD 7: VALORACIONES CON FORMACIÓN DE COMPLEJOS</b>				
<b>Objetivo General:</b> Proporcionar al estudiante los fundamentos teóricos y prácticos en los que se basa este método				
<b>Objetivos Específicos:</b> - Dar a conocer a los estudiantes las valoraciones con EDTA y sus principales causas de error - Interpretar el equilibrio que se da en este tipo de valoraciones Complejométricas - Dar a conocer a los estudiantes la aplicabilidad de las valoraciones Complejométricas.				
CONTENIDOS	ACTIVIDADES	PROCEDIMIENTOS	RECURSOS	EVALUACIÓN
a. Teoría Acido-Base según Lewis <sup>(13)</sup>	1. Registro de asistencia con ayuda del auxiliar.	1. Los participantes firman la hoja de asistencia.	Salón de clases	La tercer
b. Concepto de equilibrio de formación de Complejos y Generalidades <sup>(11,17)</sup>	2. Presentación del tema por parte del docente.	2. El docente presenta el tema, ayudado por material didáctico (cañón, computadora o retroproyector) y proporcionará material de apoyo escrito (si no se da en clase puede fotocopiarlo.	Pizarra	evaluación
c. Condicionalidad	3. Lluvia de ideas sobre conocimientos previos.	3. Aclaración de dudas y/o resolución de algunos problemas de la guía de ejercicios; se podrá trabajar en forma grupal.	Plumones	incluirá las
d. Indicadores Métalocrómicos	4. Exposición del tema y reparto de material de apoyo.(se entregara guía de ejercicios. El análisis de la temática se realiza en siguiente clase)	4. Los alumnos presentarán el tema de seminario con la ayuda de material didáctico.	Retroproyector	unidades 7, 8 y 9
e. Valoraciones con EDTA <sup>(2,11)</sup>	5. Espacio de preguntas y respuestas	5 Los alumnos	Multimedia	distribuidas de la
f. Efecto de la Hidrólisis			Computadora	siguiente manera:
g. Enmascaramiento. <sup>(12,13)</sup>			Borrador de pizarra	Examen corto:
h. Importancia del pH en las valoraciones Complejométricas			Lista de asistencia	Unidad 7
i. Curvas de valoración <sup>(4)</sup>			Material de apoyo escrito	Examen parcial: Unidades:8 y 9
				Examen de discusión: Unidades:7 y 8



<p>j. Aplicaciones<sub>(13)</sub>;</p> <p>-Dureza del agua<sub>(10)</sub></p>	<p>6. Exposición de los temas que serán impartidos en forma de seminarios por parte de los alumnos.</p> <p>7. Lluvia de preguntas y respuestas con relación al seminario.</p> <p>8. Evaluación oral por parte del docente a los alumnos expositores.</p>	<p>expositores proporcionarán a los asistentes materiales de apoyo relacionado con el tema expuesto.</p> <p>6. El docente realizará una serie de preguntas a los alumnos expositores para su evaluación.</p>		<p>Evaluación oral de los seminarios y evaluación del trabajo escrito.</p>
<b>UNIDAD 8: VALORACIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN</b>				
<p><b>Objetivo General:</b> Aplicar los conocimientos adquiridos, a este tipo de valoraciones, proporcionando las bases teóricas y experimentales complementarias.</p> <p><b>Objetivos Específicos:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Determinar la aplicabilidad de este tipo de valoraciones de Oxido-Reducción</li> <li>- Conocer los principales conceptos de las valoraciones de Oxido-Reducción</li> <li>- interpretar la ecuación de Nernst y la aplicabilidad que tiene en este tipo de valoraciones Oxido-Reducción.</li> </ul>				
CONTENIDOS	ACTIVIDADES	PROCEDIMIENTOS	RECURSOS	EVALUACIÓN
<p>a. Teoría Redox<sub>(10)</sub></p> <p>b. Concepto y Generalidades<sub>(7,11)</sub></p>	<p>1. Registro de asistencia con ayuda del auxiliar.</p>	<p>1. Los participantes firman la hoja de asistencia.</p>	<p>Salón de clases</p> <p>Pizarra</p>	

c. Concepto de equilibrio Oxido-Reducción <sub>(16)</sub>	2. Presentación del tema por parte del docente.	2. El docente presenta el tema, ayudado por material didáctico (cañón, computadora o retroproyector) y proporcionará material de apoyo escrito (si no se da en clase puede fotocopiarlo).	Plumones Retroproyector Multimedia Computadora Borrador de pizarra	
d. Ecuación de Nernst <sub>(12)</sub>	3. Lluvia de ideas sobre conocimientos previos.	3. Aclaración de dudas y/o resolución de algunos problemas de la guía de ejercicios; se podrá trabajar en forma grupal.	Lista de asistencia	
e. Determinación del punto final	4. Exposición del tema y reparto de material de apoyo.(se entregara guía de ejercicios. El análisis de la temática se realiza en siguiente clase)	4. Los alumnos presentarán el tema de seminario con la ayuda de material didáctico.	Material de apoyo escrito	
f. Indicadores Redox. Características	5. Espacio de preguntas y respuestas	5. Los alumnos expositores proporcionarán a los asistentes materiales de apoyo relacionado con el tema expuesto.		
g. Detección del potencial en el punto final de las valoraciones.	6. Exposición de los temas que serán impartidos en forma de seminarios por parte de los alumnos.	6. El docente realizará una serie de preguntas a los alumnos expositores para su evaluación.		
h. Agentes Reductores <sub>(12)</sub>	7. Lluvia de preguntas y respuestas con relación al seminario.			
i. Agentes Oxidantes <sub>(12)</sub>				
j. Permanganometría <sub>(12)</sub>				
k. Cerimetría <sub>(12)</sub>				
l. Dicromatometría <sub>(12)</sub>				
m. Iodometría <sub>(12)</sub>				
n. Iodimetría <sub>(12)</sub>				
o. Aplicaciones <sub>(13)</sub>				

<p>p. Diferencia entre el analisis Gravimetrico y Volumetrico<sub>(11)</sub>, Ventajas de los metodos Volumetricos<sub>(10,11)</sub></p>	<p>6. Evaluación oral por parte del docente a los alumnos expositores.</p>			
<p><b>UNIDAD 9: MÉTODOS ELECTROANALÍTICOS</b></p>				
<p><b>Objetivo General:</b>                  Proveer de los fundamentos teóricos en los que se fundamentan la Potenciometría y la Conductimetría.  <b>Objetivos Específicos:</b>                  - Dar a conocer los electrodos de Referencia y los electrodos Indicadores, sus principales condiciones para su uso.                  - interpretar la Aplicabilidad de los métodos Electroanalíticos</p>				
<p><b>CONTENIDOS</b></p>	<p><b>ACTIVIDADES</b></p>	<p><b>PROCEDIMIENTOS</b></p>	<p><b>RECURSOS</b></p>	<p><b>EVALUACIÓN</b></p>
<p>a. Introducción                  b. Potenciometría<sub>(24)</sub>:                  Conceptos, Electrodo de Referencia                  Electrodo Indicadores                  c. Conductometría:                  Conductometría Directa.</p>	<p>1. Registro de asistencia con ayuda del auxiliar.                  2. Presentación del tema por parte del docente.                  3. Lluvia de ideas sobre conocimientos previos.                  4. Exposición del tema y reparto de material de apoyo.(se entregara guía de</p>	<p>1. Los participantes firman la hoja de asistencia.                  2. El docente presenta el tema, ayudado por material didáctico (cañón, computadora o retroproyector) y proporcionará material de apoyo escrito (si no se da en clase puede fotocopiarlo.                  3. Aclaración de dudas y/o resolución de algunos problemas de la guía de ejercicios; se</p>	<p>Salón de clases                  Pizarra                  Plumones                  Retroproyector                  Multimedia                  Computadora                  Borrador de pizarra                  Lista de</p>	

	<p>ejercicios. El análisis de la temática se realiza en (siguiente clase)</p> <p>5. Espacio de preguntas y respuestas</p> <p>6. Exposición de los temas que serán impartidos en forma de seminarios por parte de los alumnos.</p> <p>7. Lluvia de preguntas y respuestas con relación al seminario.</p> <p>6. Evaluación oral por parte del docente a los alumnos expositores.</p>	<p>podrá trabajar en forma grupal.</p> <p>4. Los alumnos presentarán el tema de seminario con la ayuda de material didáctico.</p> <p>5 Los alumnos expositores proporcionarán a los asistentes materiales de apoyo relacionado con el tema expuesto.</p> <p>6. El docente realizará una serie de preguntas a los alumnos expositores para su evaluación.</p>	<p>asistencia</p> <p>Material de apoyo escrito</p>	
--	--	--	--	--

**CAPITULO VII**  
**CONCLUSIONES**

## 7.0 CONCLUSIONES

1. En la elaboración de la presente Propuesta de Actualización en el Desarrollo Didáctico del Programa de Análisis Químico Cuantitativo se han desarrollado temas apegados al quehacer analítico de la Industria Químico-Farmacéutica.
2. La actualización de este programa de la Cátedra de Química Analítica Cuantitativa es necesario con el fin de ampliar los conocimientos establecidos por la materia y su aplicabilidad a la Industria.
3. Debido a que la Química Analítica ha ido evolucionando en virtud de los avances, tanto teóricos como tecnológicos ya que en la actualidad existen importantes movimientos que involucran cambios estructurales y de esencia en los contenidos curriculares es necesario adecuar la enseñanza de la Química Analítica de acuerdo a principios rectores mundiales.
4. Las decisiones más difíciles con relación a las adecuaciones curriculares, están asociadas a la determinación de los contenidos mínimos, o sea las asignaturas básicas del currículo completo.

5. La enseñanza de la Química Analítica debe insistir en la comprensión y asimilación, por parte de los educandos, de los conceptos y técnicas básicas y rudimentarias de la materia, como etapa previa indispensable para futuros desarrollos y perfeccionamientos en el campo del análisis químico, ya que de esta manera se contribuirá activamente al proceso de formación adecuada de futuros profesionales, que con sólidos conocimientos de los conceptos básicos, podrán asimilar y aplicar los nuevos conocimientos y tecnologías que rápidamente modifican la actividad.
6. En los métodos Volumétricos se analizan fundamentos de titulación y Estequiométricos asociables a los métodos de Neutralización, Precipitación, Complejométricos y Oxido-Reducción los cuáles se aplican a sustancias puras necesarias para la comprensión de dichos métodos y aplicados a la Industria.
7. Es necesario proveer técnicas de laboratorio para desarrollar destrezas y conocimientos necesarios para el manejo de las reacciones químicas como herramienta de identificación y cuantificación de especies.
8. Se debe conocer el Manejo de principios físico-químicos que gobiernan las reacciones químicas de manera de asociar los conocimientos de la Química como herramienta para decidir identidad y cantidad de especies cuando dichas mediciones se basen en métodos directos, es decir, por

aparición o desaparición de masas de uno o más de los elementos involucrados en la reacción química y métodos indirectos, (asociados a la medida de alguna propiedad física que varia como consecuencia de la reacción química)

9. La Propuesta de actualización en el desarrollo didáctico del programa de Química Analítica Cuantitativa incluye un programa de laboratorio para ilustrar la aplicabilidad de cada Método Analítico Cuantitativo.



**CAPITULO VIII**  
**RECOMENDACIONES**

## 8.0 RECOMENDACIONES

1. Que el personal encargado personal encargado de las materias afines a la Química Analítica Cuantitativa establezcan cambios en los programas curriculares en las materias que cursen los alumnos de años superiores con el fin de mejorar la aplicabilidad de técnicas analíticas para un mejor desarrollo en el campo profesional.
2. Que existan cambios de muestras de análisis dentro de las prácticas de laboratorio; con cortos periodos de tiempo (año lectivo) respecto a las diferentes técnicas de métodos de análisis para ayudar al instructor y al estudiante a mantener una relación directa y adecuada con los conocimientos básicos y practica de la materia con relación a las necesidades de la industria.
3. Que los instructores encargados de realizar las practicas dentro de un laboratorio, brinden la información necesaria a los estudiantes acerca de las normas de seguridad en el laboratorio, las viñetas de los reactivos así como el significado de los símbolos de peligrosidad para que de esta manera el estudiante pongan en práctica las normas y reglas establecidas.

4. Que el estudiante desarrolle un criterio más amplio y apegado a las necesidades de las Industrias, para juzgar la exactitud de los datos experimentales y mostrar cómo se puede emplear este criterio mediante la aplicabilidad de estos métodos por tema de estudio.

## BIBLIOGRAFIA

1. UNDERWOOD A.L., "Química Analítica Cuantitativa", 5ta edición, Editorial Prentice-Hall, Hispanoamericana, México.
2. AYRES H. G., "Análisis Químico Cuantitativo", 2da Edición, editorial Harper Row, 1970, New Cork, Pág.: 14-18
3. BROWN G. H., "Química Cuantitativa", Editorial Reverte S.A., México 1967
4. DANIEL C. H., "Análisis Químico Cuantitativo", 3era. Edición, editorial Grupo Editorial Iberoamérica S.A. de C.V. 1992. México.
5. FISHER B. R., "Análisis Químico Cuantitativo", 3era Edición, editorial Interamericano, 1970, México D.F., Pág.: 5-7.
6. HAMILTON-SIMPSON, "Cálculos de Química Analítica", 7ma edición, Segunda edición en Español, Editorial Mc Graw Hill, año 1992.
7. JENKINS D, "Química del Agua", 1era. Edición, Editorial Limusa, 1993. Mexico D.F.

8. KOLTHOFF. "Tratado de Química Analítica Cuantitativa" Editorial Nigar, S. RL, Estados Unidos.
9. MILLER N. J. y OTROS, "Estadística y Quimiometría para Química Analítica", 1era, Edición en Español, editorial Pearson Educación S.A. 2002. Madrid España.
10. RAY U. B, "Análisis Cuantitativo", Editorial CECSA, México 1998.
11. SKOOG A. D, "Fundamentos de Química Analítica", 1era. Edición, Editorial Reverte, 1974, España,
12. SKOOG, D. Y OTROS. 2001. "Química Analítica", tercera edición. México. Mc Graw-Hill.
13. PICKERING W. F., "Química Analítica Moderna", Edición en español, editorial Reverte S.A., 1976. España.
14. HALL W T., "Química Analítica" Tomo II, Editorial Uteha, México 1962.
15. [http:// web.educastur.princast.es/.../mechero.bmp](http://web.educastur.princast.es/.../mechero.bmp)

16. [http// www.uv.es/~baeza/metodo.html](http://www.uv.es/~baeza/metodo.html)
17. [http//www.usam.edu.sv](http://www.usam.edu.sv)
18. <http://www.geocities.com/ResearchTriangle/System/8440/cuantitativo/>
19. <http://www.uv.es/~baeza/metodo.html>
20. <http://wwwprof.uniandes.edu.co/~infquimi/ANALISIS/inicio/contenido4.htm>
21. <http://calidadbioquimica.com.ar/error.htm>
22. [http://www2.uah.es/gloria\\_quintanilla/ACTIVOS/Instrucciones\\_Generales.htm - 33k](http://www2.uah.es/gloria_quintanilla/ACTIVOS/Instrucciones_Generales.htm)
23. [http://www.mtas.es/insht/MTA/MB\\_025\\_A96.htm](http://www.mtas.es/insht/MTA/MB_025_A96.htm)
24. <http://www.es.wikipedia.org/wiki/Potenciometría>
25. <http://www.personal.us.es/jmorillo/exquimica2/invol.pdf>
26. <http://es.wikipedia.org/wiki/Bureta>

27. [http://es.wikipedia.org/wiki/Pipeta\\_\(qu%C3%ADmica\)](http://es.wikipedia.org/wiki/Pipeta_(qu%C3%ADmica))

28. [http://es.wikipedia.org/wiki/Probeta\\_\(qu%C3%ADmica\)](http://es.wikipedia.org/wiki/Probeta_(qu%C3%ADmica))

29. <http://www.mitecnologico.com/Main/IntroduccionMuestreoYTiposDeMuestreo>

30. <http://www.arrakis.es/~rfluengo/normas.html>

31. [http://es.wikipedia.org/wiki/Patr%C3%B3n\\_primario](http://es.wikipedia.org/wiki/Patr%C3%B3n_primario)

32. [http://www.fichasdeseguridad.com/0o\\_ficha\\_seguridad\\_msds.htm](http://www.fichasdeseguridad.com/0o_ficha_seguridad_msds.htm)

33. [http://es.wikipedia.org/wiki/N%C3%BAmero\\_CAS](http://es.wikipedia.org/wiki/N%C3%BAmero_CAS)

## GLOSARIO (13, 14)

- **Absorción de agua:** describe la capacidad del producto químico para unirse con el agua (clase: giroscópica, baja, ninguna).
- **Acido:** especie química que es capaz de donar protones a otra especie.
- **Alícuota:** es la parte del volumen total de un líquido tomada por medio de una pipeta volumétrica, la cual puede ser analizada posteriormente o servir como blanco.
- **Análisis Cualitativo:** es el tipo de estudio que trata de identificar los elementos y forma como se encuentra en la muestra, ya sean estos cargados negativamente (aniones) o positivamente (cationes).
- **Análisis Cuantitativo:** es el estudio que trata de cuantificar uno o varios elementos que se encuentran presentes en una muestra.
- **Análisis Gravimétrico:** es el grupo de métodos analíticos en los que se determina la cantidad de analito con la medición de la masa de una sustancia pura contenida en el analito.



- **Análisis Volumétrico:** es una subdivisión del análisis cuantitativo que consiste en la cuantificación del volumen de un analito.

- **Analito:** es la especie química en una muestra de la cual se busca información analítica.

- **Base:** es la especie que es capaz de aceptar protones de otra especie que los dona (ácido).

- **Color:** descripción de la impresión subjetiva del color relacionado con la luz solar (por ejemplo, rosa, marrón, oscuro, blanco). Los diferentes tipos de luz, por ejemplo, tubos fluorescentes, así como la capacidad subjetiva de determinar colores podrían influir ligeramente en la asignación del color.

- **Constante dieléctrica:** es una medida del comportamiento de la sustancia al introducirla en un campo eléctrico (indica el factor en el cual la capacidad de un condensador aumenta si la sustancia se coloca entre las placas en lugar del vacío)

- **Densidad:** la densidad, también denominada peso específico, es la masa por unidad de volumen expresada en gramos por centímetro cúbico.

- **Densidad aparente:** es el cociente de la masa por el volumen tomado del material sólido suelto expresada en kilogramos por metro cúbico.

- **Estándar de Referencia:** es una sustancia que se utiliza como patrón de comparación en pruebas y ensayos para relacionarla con muestras desconocidas que se sospecha contienen dicha sustancia. Se abrevia como RS por sus siglas en inglés (Referente Estándar).

- **Estandarización:** es el proceso analítico que permite determinar o cuantificar con exactitud la concentración de una solución preparada en la práctica, teniendo como referencia un estándar primario.

- **Estequiometria:** es la medición de las relaciones ponderales entre los constituyentes de una sustancia y productos de las reacciones.

- **Forma:** descripción de la condición física y de la forma de presentación, por ejemplo: líquido, sólido, cristal, granular, polvo, suspensión, tabletas.

- **Indicador:** son ácidos y bases orgánicos débiles que exhiben cambios de color como resultado de los cambios de concentración de los reaccionantes.

- **Masa molar:** también llamada peso molecular, es la suma de los pesos atómicos relativos de los átomos que componen la molécula.

- **Momento bipolar:** es una medida de la distribución local de la electricidad (positiva/negativa) de una molécula (desplazamiento relativo de la carga respecto del centro de gravedad)
- **Olor:** descripción de la impresión subjetiva del olor (por ejemplo, inodoro, característico de esteres, irritante.)
- **Patrón Primario:** es un compuesto de alta pureza que sirve de referencia en todos los métodos Gravimétricos y Volumétricos.
- **Peso Equivalente:** es el peso en gramos de los equivalentes de una sustancia, base específica para expresar la masa en términos químicos.
- **Punto de Equivalencia:** es el punto en una titulación donde la cantidad del titulante patrón añadido equivale química y cuantitativamente a la cantidad de analito que hay en la muestra.
- **Punto final:** es el cambio que se puede observar durante una titulación y que indica que la cantidad de titulante agregado es química y cuantitativamente equivalente a la del analito entre la muestra.
- **Punto de ebullición:** es la temperatura en °C a la cual la sustancia pasa del estado líquido al gaseoso a presión normal.

- **Punto de fusión:** es la temperatura en °C a la cual la sustancia pasa del estado sólido al líquido.

- **Reactivo:** es toda sustancia que se emplea tal y como es o que se encuentra siendo componente en una solución.

- **Solubilidad en cloroformo:** la solubilidad en cloroformo es la masa de sustancia expresada en gramos que se disuelve claramente en 1 litro de cloroformo a la temperatura indicada.

- **Solubilidad en etanol:** la solubilidad en etanol es la masa de la sustancia expresada en gramos que se disuelve claramente en 1 litro de agua a la temperatura indicada.

- **Solubilidad en agua:** la solubilidad en agua es la masa de sustancia expresada en gramos que se disuelve claramente e 1 litro de agua a la temperatura adecuada.

- **Solución:** es una fase líquida o sólida que contiene diversas sustancias, una de las cuales es llamada disolvente y el otro soluto.

- **Temperatura de ignición:** es la temperatura en °C a la cual la sustancia presenta combustión espontánea cuando entra en contacto con cuerpos calientes.

- **Temperatura de inflamabilidad:** es la mínima temperatura en °C a la cual, bajo presión normal, se crea tanto vapor que este conjuntamente con el aire situado sobre la superficie de líquido forma una mezcla inflamable.

- **Titulante o Valorante:** es el reactivo o solución estándar que se agrega sobre un analito (sustancia desconocida) mediante el uso de un instrumento volumétrico con el propósito de hacer que ambos reaccionen.

- **Valor de pH:** es el logaritmo negativo en base 10 de la concentración de iones hidrogeno (adimensional).

**ANEXOS**

**ANEXO No. 1**

**ENCUESTA**

**UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR**  
**FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA**

**Objetivo:**

Determinar los métodos de Análisis Químico Cuantitativo clásico y Electroanalíticos de mayor utilización en las Industrias relacionadas a la carrera de Química y Farmacia.

1. ¿Tipo de Industria?

- Alimenticia
- Cosmética
- Laboratorio Farmacéutico
- Otros:

Especifique: \_\_\_\_\_

2. ¿Área de Trabajo?

- Control de Calidad  Investigación y Desarrollo
- Producción
- Otros

Especifique: \_\_\_\_\_

3. Dentro de sus métodos de Análisis ¿utiliza el Análisis Químico Cuantitativo clásico? (no instrumentales)

Si  No



4. ¿Que tipo de Método utiliza?

Gravimétrico  Volumétrico  Potenciométrico

Otros

Especifique: \_\_\_\_\_

5. De acuerdo a la respuesta anterior mencione los parámetros que determina a través de cada metodología:

a. Parámetros:

---

---

---

---

b. ¿Que técnica utiliza para determinar dichos parámetros?

---

---

---

---

c. Referencias:

---

---

---

6. ¿Qué cálculos emplea en los análisis que realiza?

7. Que temas o métodos sugeriría usted que se incorporara o profundizara en el Programa de Análisis Químico Cuantitativo que se imparte en la Facultad de Química y Farmacia de la Universidad de El Salvador.

---

---

---

---

---

**ANEXO No. 2**

**Programa de Química Analítica II de la Facultad de Química y**

**Farmacia de la Universidad de El Salvador**

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR  
FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA  
DEPARTAMENTO DE ANALISIS QUIMICO INSTRUMENTAL

GENERALIDADES:

- ASIGNATURA: QUIMICA ANALITICA II
- NUMERO DE ORDEN: 15 (PLAN DE ESTUDIO VIGENTE 1978)
- CODIGO: QAN 216
- POBLACION: APROXIMADAMENTE 80 ESTUDIANTES
- PRERREQUISITO: QUIMICA ANALITICA I
- NUMERO DE HORAS CICLO: 85
- HORAS TEORICAS SEMANALES: 3 POR CICLO: 33
- HORAS PRACTICAS SEMANALES: 4 POR CICLO: 40
- LABORATORIOS POR CICLO: 10
- HORAS DE DISCUSION SEMANALES: 2 POR CICLO: 12
- DURACION DE CLASE: 50 MINUTOS
- UNIDADES VALORATIVAS: 4
- DURACION DEL CICLO: 16 SEMANAS
- CICLO ACADEMICO: II-2005
- PERSONAL ACADEMICO: Licda. Lorena Margarita Ramírez Mercado  
(Coordinadora)  
Licda. Sandra Guadalupe Peraza de Ramírez  
Licdo. Arturo García Mazzini  
Licdo. Guillermo Castillo  
Licdo. Juan Pablo Rodríguez García  
(Asistente de Laboratorio)

DESCRIPCION

La Química Analítica es una ciencia de la medición, que consiste en un vasto concepto de ideas y de métodos poderosos con aplicación en todos los campos científicos y médicos.

El análisis cualitativo Química Analítica I establece la identidad química de las especies contenidas en una muestra. Por su parte, el análisis cuantitativo Química Analítica II determina las cantidades relativas de esas especies, o analitos en términos numéricos.

Las mediciones analíticas cuantitativas desempeñan un papel fundamental en muchas áreas de investigación en química, bioquímica, biología, geología, física y otras ciencias.

Los resultados de un análisis cuantitativo se calculan partiendo de dos mediciones. Una de ellas es la masa o el volumen de la muestra que se va a analizar

En el otro tipo de medición se determina una cierta cantidad que es proporcional a la cantidad de analito en dicha muestra, tal como la masa, el volumen, la intensidad luminosa o la carga eléctrica. Esta segunda medición suele completar el análisis y dependiendo de su naturaleza, se clasifica a los métodos analíticos.

Así los métodos gravimétricos determinan la masa de analito o de algún compuesto que se relaciona químicamente con el. En un método volumétrico, se mide el volumen de una solución que contiene suficiente reactivo para reaccionar completamente con el analito.

En los métodos electroanalíticos se miden propiedades eléctricas como voltaje, corriente, resistencia y cantidad de carga eléctrica.

## OBJETIVOS

### -OBJETIVO GENERAL

-Proporcionar un conocimiento sólido de los fundamentos químicos que son de especial importancia en la Química Analítica Cuantitativa.

### -OBJETIVOS ESPECIFICOS

-Desarrollar en el estudiante un criterio para la difícil tarea de juzgar la exactitud

Precisión de los datos experimentales.

-Introducir al estudiante en la amplia gama de conocimientos básicos generales que le

Permitan comprender y realizar las técnicas utilizadas en la Química Analítica cuantitativa moderna.

-Aplicar las técnicas necesarias para resolver problemas de química analítica de forma

Cuantitativa, motivando al estudiante a la investigación científica.

-Desarrollar las técnicas de laboratorio que darán a los estudiantes la confianza y habi-

lidad para obtener datos analíticos de gran utilidad y alta calidad.

#### CONTENIDO SINTETICO

1. Introducción a la Química Analítica Cuantitativa

2. Análisis Gravimétrico

3. Valoraciones Acido-Base en medio acuoso

4. Valoraciones Acido-Base en medio no acuoso

5. Valoraciones con formación de precipitados

6. Valoraciones con formación de complejos

7. Valoraciones de Oxidación - Reducción

8. Métodos Electroanalíticos: Potenciometria y Conductometria.

9. Aplicaciones de muestreo en el Análisis Químico Cuantitativo. Introducción a Química Analítica Cuantitativa

#### CONTENIDO GENERAL DEL PROGRAMA

1. INTRODUCCION A LA QUIMICA ANALITICA CUANTITATIVA

-OBJETIVO

Introducir al estudiante en los métodos y técnicas utilizados en el análisis químico cuantitativo.

TIEMPO: 2 horas

CONTENIDO

-División de la Química Analítica

-Análisis Gravimétrico

-Análisis Volumétrico

-Expresión de las diferentes concentraciones de las soluciones

-Patrones primarios

-Instrumentos de medición buretas, pipetas, frasco volumétrico

-Limpieza de material volumétrico

-Cuaderno de laboratorio

2. ANALISIS GRAVIMETRICO

-OBJETIVO

Proporcionar al estudiante los principios y mecanismos para la realización de un análisis químico gravimétrico

TIEMPO: 3 horas

#### CONTENIDO

- Introducción
- Formación de precipitado
- Contaminación de los precipitados
- Envejecimiento, secado e ignición
- Aplicaciones del análisis gravimétrico
- Cálculos

### 3. VALORACIONES ACIDO-BASE EN MEDIO ACUOSO

#### OBJETIVO

Mostrar al estudiante las aplicaciones de la teoría ácido-base a las determinaciones cuantitativas, como también, proporcionarles otros conocimientos teóricos y experimentales necesarios para la interpretación en las valoraciones ácido-base que se verifican en medio acuoso.

TIEMPO: 5 horas

#### CONTENIDO

- Introducción
- Estándares primarios y secundarios
- Indicadores ácido-base
- Curvas de valoración: Ácido fuerte – base fuerte  
Ácido débil – base fuerte

Acido fuerte – base débil

Acido débil – base débil

-Cálculos

#### 4. VALORACIONES ACIDO-BASE EN MEDIO NO ACUOSO

##### OBJETIVO

Conocer los principios básicos en los que se fundamenta este tipo de valoraciones.

TIEMPO: 6 horas

##### CONTENIDO

- Introducción
- Valorantes
- Estándares
- Solventes adecuados
- Tipos de valoraciones
- Aplicaciones

#### 5. VALORACIONES CON FORMACION DE PRECIPITADOS

##### OBJETIVO

Proporcionar los conocimientos teóricos y prácticos en los que se basa este método de cuantificación

TIEMPO: 4 horas

##### CONTENIDO

- Curvas de valoración
- Determinación de cloruro, bromuro y yoduro con nitrato de plata
- Determinación de una mezcla de haluros con nitrato de plata
- Métodos de Morh, Fajans y Volhard



-Cálculos

## 6. VALORACIONES CON FORMACION DE COMPLEJOS

### OBJETIVO

Proporcionar al estudiante los fundamentos teóricos y prácticos en los que se basa el método.

TIEMPO: 4 horas

### CONTENIDO

- Introducción
- Indicadores
- Valoración directa e indirecta
- Curvas de valoración
- Aplicaciones
- Cálculos

## 7. VALORACION DE OXIDACION – REDUCCION

### OBJETIVO

Aplicar los conocimientos adquiridos, a este tipo de valoraciones, proporcionando las bases teóricas y experimentales complementarias.

TIEMPO: 4 horas

### CONTENIDO

- Introducción
- Estándares primarios
- Indicadores Redox
- Curvas de valoración
- Aplicaciones: Yodometria
  - Yodimetria
  - Permanganometria

Dicromatometria

Diazoacion

-Calculos

## 8. METODOS ELECTROANALITICOS

### OBJETIVO

Proveer de los fundamentos teóricos y prácticos en los que se fundamentan la potenciometria y la conductivimetria

TIEMPO 4 horas

### CONTENIDO

-Introducción a los métodos electroanalíticos

-Potenciometria

Valoraciones Potenciometricas

Equipo

Aplicaciones

Calculos

-Conductivimetria

Metodología de la medición

Equipo

Aplicaciones

Cálculos

## 9. APLICACIONES DE MUESTREO EN EL ANALISIS QUIMICO CUANTITATIVO

### OBJETIVO

Mostrar al estudiante las aplicaciones del muestreo en el análisis químico cuantitativo

TIEMPO: 3 horas

### CONTENIDO

-Introducción

-Toma de muestras diversas

-Aplicaciones en el análisis químico cuantitativo

**ANEXO No. 3**

**Programa de Análisis Químico de la Facultad de Farmacia de la  
Universidad de Sevilla**

## **ANEXO No. 4**

**Ejemplo de fichas de seguridad de Reactivos**


## International Chemical Safety Cards

# CLOROFORMO

ICSC: 0027

			
 <b>MINISTERIO DE TRABAJO Y ASUNTOS SOCIALES</b>		 <b>INSTITUTO NACIONAL DE SEGURIDAD E HIGIENE EN EL TRABAJO</b>	
<p><b>CLOROFORMO</b> Triclorometano Tricloruro de metano <chem>CHCl3</chem> Masa molecular: 119.4</p>			
<p>Nº CAS 67-66-3</p> <p>Nº RTCES FS9100000</p> <p>Nº ICSC 0027</p> <p>Nº NU 1888</p> <p>Nº CE 602-006-00-4</p>			
<p>Tos, somnolencia, dolor de cabeza, náuseas.</p>			
TIPOS DE PELIGRO/ EXPOSICION	PELIGROS/ SINTOMAS AGUDOS	PREVENCION	PRIMEROS AUXILIOS/ LUCHA CONTRA INCENDIOS
<b>INCENDIO</b>	No combustible (véanse Notas). En caso de incendio se desprenden humos (o gases) tóxicos e irritantes.		En caso de incendio en el entorno: están permitidos todos los agentes extintores.
<b>EXPLOSION</b>	Riesgo de incendio y explosión (véanse Peligros Químicos).		En caso de incendio: mantener fríos los bidones y dem-s instalaciones rociando con agua.

<b>EXPOSICION</b>		¡HIGIENE ESTRICTA! ¡EVITAR LA EXPOSICION DE ADOLESCENTES Y NIÑOS!	
<b>INHALACION</b>	Tos, somnolencia, dolor de cabeza, nauseas.	Ventilación, extracción localizada o protección respiratoria.	Aire limpio, reposo, respiración artificial si estuviera indicada y proporcionar asistencia médica.
<b>PIEL</b>	°PUEDE ABSORBERSE! Enrojecimiento, dolor.	Guantes protectores y traje de protección.	Quitar las ropas contaminadas, aclarar la piel con agua abundante o ducharse y proporcionar asistencia médica.
<b>OJOS</b>	Enrojecimiento, dolor.	Pantalla facial o protección ocular combinada con la protección respiratoria.	Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad) y proporcionar asistencia médica.
<b>INGESTION</b>	Dolor abdominal, vómitos (para mayor información, véase Inhalación).	No comer, ni beber, ni fumar durante el trabajo.	Enjuagar la boca, dar a beber agua abundante, reposo y proporcionar asistencia médica.

<b>DERRAMES Y FUGAS</b>	<b>ALMACENAMIENTO</b>	<b>ENVASADO Y ETIQUETADO</b>
Evacuar la zona de peligro. Consultar a un experto. Recoger, en la medida de lo posible, el líquido que se derrama y el ya derramado en recipientes herméticos, absorber el líquido residual en arena o absorbente inerte y trasladarlo a un lugar seguro. NO permitir que este producto químico se incorpore al ambiente. (Protección personal adicional: equipo autónomo de respiración).	Separado de oxidantes fuertes, bases fuertes, metales, acetona y alimentos y piensos. Mantener en la oscuridad. Ventilación a ras del suelo.	 <p>Envase irrompible; colocar el envase fr-gil dentro de un recipiente irrompible cerrado. No transportar con alimentos y piensos. símbolo Xn R: 22-38-40-48/20/22 S: (2-)36/37 ClasificaciUn de Peligros NU: 6.1 Grupo de Envasado NU: III Contaminante marino. CE:</p>

**VEASE AL DORSO INFORMACION IMPORTANTE**


**ICSC: 0027**

Preparada en el Contexto de Cooperación entre el IPCS y la Comisión de las Comunidades Europeas © CCE, IPCS, 1994

## International Chemical Safety Cards

# CLOROFORMO

ICSC: 0027

D A T O S  I M P O R T A N T E S	<p><b>ESTADO FISICO; ASPECTO</b> Líquido incoloro, de olor característico.</p> <p><b>PELIGROS FISICOS</b> El vapor es m·s denso que el aire.</p> <p><b>PELIGROS QUIMICOS</b> En contacto con superficies calientes o con llamas esta sustancia se descompone formando humos tóxicos e irritantes (cloruro de hidrógeno, fosgeno, cloro). La sustancia se descompone lentamente bajo la influencia del aire y la luz. Reacciona violentamente con bases fuertes, oxidantes fuertes, algunos metales, tales como aluminio, litio, magnesio, potasio, sodio y acetona, originando peligro de incendio y explosión. Ataca al plástico, al caucho y a los recubrimientos.</p> <p><b>LIMITES DE EXPOSICION</b> TLV (como TWA): 10 ppm A2; 49 mg/m<sup>3</sup> A2 (ACGIH 1993-1994).</p>	<p><b>VIAS DE EXPOSICION</b> La sustancia se puede absorber por inhalación, a través de la piel y por ingestión.</p> <p><b>RIESGO DE INHALACION</b> Por evaporación de esta sustancia a 20C se puede alcanzar muy rápidamente una concentración nociva en el aire.</p> <p><b>EFFECTOS DE EXPOSICION DE CORTA DURACION</b> La sustancia irrita los ojos. La sustancia puede causar efectos en el corazón, el hígado, el riñón y en el sistema nervioso central, dando lugar a una pérdida del conocimiento. Los efectos pueden aparecer de forma no inmediata. Se recomienda vigilancia médica.</p> <p><b>EFFECTOS DE EXPOSICION PROLONGADA O REPETIDA</b> El contacto prolongado o repetido con la piel puede producir dermatitis. Esta sustancia es posiblemente carcinógena para los seres humanos.</p>
<b>PROPIEDADES FISICAS</b>	Punto de ebullición: 62C Punto de fusión: -64C Densidad relativa (agua = 1): 1.48 Solubilidad en agua, g/100 ml a 20C: 0.8	Presión de vapor, kPa a 20C: 21.2 Densidad relativa de vapor (aire = 1): 4.12 Densidad relativa de la mezcla vapor/aire a 20C (aire = 1): 1.7 Coeficiente de reparto octanol/agua como log Pow: 1.97
<b>DATOS AMBIENTALES</b>	<div style="display: flex; align-items: center;">                  Esta sustancia puede ser peligrosa para el ambiente; debería prestarse atención especial al agua.             </div>	

Ficha de emergencia de transporte (Transport Emergency Card): TEC (R)-146  
Código NFPA: H 2; F 0; R 0;

<b>NOTA LEGAL IMPORTANTE:</b>	Ni la CCE ni la IPCS ni sus representantes son responsables del posible uso de esta información. Esta ficha contiene la opinión colectiva del Comité Internacional de Expertos del IPCS y es independiente de requisitos legales. La versión española incluye el etiquetado asignado por la clasificación europea, actualizado a la vigésima adaptación de la Directiva 67/548/CEE traspuesta a la legislación española por el Real Decreto 363/95 (BOE 5.6.95).
-----------------------------------	--



## **ANEXO No. 5**

**Indicadores ácido- bases según el orden de viraje**

**INDICADORES ACIDO / BASE  
(POR ORDEN CRECIENTE DE ZONA DE VIRAJE pH)**

<b>Indicador</b>	<b>Zona de viraje cambio de color</b>	<b>Solución indicadora (preparación)</b>
Verde de malaquita-oxalato (C.I.Nr.4200)	0,0 - 2,0 Amarillo verde azulado	0,1g en 100ml de agua
Verde brillante (C.I.Nr.42040)	0,0 - 2,6 Amarillo verde	0,1g en 100ml de agua
Eosina amarillenta (C.I.Nr.45380)	0,0 - 3,0 Amarillo fluorescencia Verde	0,1g en 100ml de agua
Eritrosina B (C.I.Nr.42590)	0,0 - 3,6 Anaranjado rojo	0,1g en 100ml de agua
Verde de metilo (C.I.Nr.42590)	0,11 - 2,3 Amarillo violeta	0,1g en 100ml de agua
Violeta de metilo (C.I.Nr. 42535)	0,1 - 2,7 Amarillo azul	0,1g en 100ml de etanol (20%)
Acido pícrico (C.I.Nr.10305)	0,2 - 1,0 Incoloro amarillo	0,1g en 100ml de etanol (70%)
Rojo de cresol	0,2 - 1,8 Rojo amarillo	Disolver 0,1g en 100ml de etanol (20%) o 0,04g en ,05 ml de sosa cáustica 0,1 mol/l y completar con agua a 100ml
Violeta cristal (C.I.Nr.4255)	0,8 - 2,6 Amarillo violeta Azulado	0,1g en 100 ml de etanol (70%)
Púrpura de m-cresol	1,2 - 2,8 Rojo amarillo	Disolver 0,04g en 100 ml de etanol (20%) o 0,04g en 1,05 ml de sosa cáustica 0,1 mol/l y completar con agua a 100 ml.
Azul de timol	1,2 - 2,8 Rojo amarillo	Disolver 0,04g en 100 ml de etanol (20%) o 0,04g en 0,86 ml de sosa cáustica 0,1 mol/l y completar con agua a 100 ml.
Azul de p-xilenol	1,2 - 2,8 Rojo amarillo	Disolver 0,1g en 100 ml de etanol (50%) o 0,04g en 0,98 ml de sosa caustica 0,1 mol/l y completar con agua a 100 ml

**INDICADORES ACIDO / BASE  
(POR ORDEN CRECIENTE DE ZONA DE VIRAJE pH)**

<b>Indicador</b>	<b>Zona de viraje cambio de color</b>	<b>Solución indicadora (preparación)</b>
2,2',2,4,4'- pentametoxitriifenilcarbinol	1,2 - 3,2 Rojo - incoloro	0,1g en 100 ml de etanol (96%)
Eosina azulada (C.L.Nr.45400)	1,4 - 2,4 Incoloro - fluorescencia Rosa	0,1g en 100 ml de agua
Rojo de quinaldina	1,4 - 3,2 Incoloro - rosa	0,1g en 100 ml de etanol (60%)
2,4-Dinitrofenol	2,8 - 4,7 Incoloro - amarillo	0,1g en 100 ml de etanol (70%)
4 - (Dimetilamino)- azobenceno (C.I.Nr11020)	2,9 - 4,0 Rojo - anaranjado Amarillento	0,1-0,5g en 100 ml de etanol (90%)
Azul de bromoclorofenol	3,0 - 4,6 Amarillo - azul-violeta	Disolver 0,1g en 100 ml de etanol (20%) o 0,04g en 0,69 ml de sosa cáustica 0,1 mol/l y completar con agua a 100ml
Azul de bromofenol	3,0 - 4,6 Amarillo - azul-violeta	Disolver 0,1g en 100 ml de etanol (20%) o 0,04g en 0,60 ml de sosa cáustica 0,1 mol/l y completar con agua a 100ml
Rojo Congo (C.I.Nr.22120)	3,0 - 5,2 Azul - anaranjado Amarillento	0,2g en 100 ml de agua
Anaranjado de metilo (C.I.Nr.13205)	3,1 - 4,4 Rojo - anaranjado Amarillento	0,04g en 100 ml de etanol (20%) o 0,04g en 100 ml de agua
Anaranjado de metilo solución		
Indicador mixto 4,5 según Mortimer	4,3 - 5,2 Rojo - azul	250ml
Verde de bromocresol	3,8 - 5,4 Amarillo - azul	Disolver 0,1g en 100 ml de etanol (20%) o 0,04g en 0,58 ml de sosa cáustica 0,1 mol/l y completar con agua a 100 ml

**INDICADORES ACIDO / BASE  
(POR ORDEN CRECIENTE DE ZONA DE VIRAJE pH)**

<b>Indicador</b>	<b>Zona de viraje cambio de color</b>	<b>Solución indicadora (preparación)</b>
2,5-Dinitrofenol	4,0 - 5,8 Incoloro - amarillo	0,05-0,1g en 100 ml de etanol (70%)
Acido alizarinsulfonico, sal sodica (C.I.Nr.13020)	4,3 - 6,3 Amarillo - violeta	0,1g en 100 ml de etanol (50%) o 0,1g en 100 ml de agua
Rojo de metilo (C.I.Nr.13020)	4,4 - 6,2 Rojo - anaranjado Amarillento	0,1g en 100 ml de etanol (96%)
Rojo de metilo, sal sodica (C.I.Nr.13020)	4,4 - 6,2 Rojo - anaranjado Amarillento	
Indicador mixto 5	4,4 - 6,2 Rojo - verde Violeta	250 ml
Rojo de clorofenol	4,8 - 6,4 Amarillo - púrpura	Disolver 0,1g en 100 ml de etanol (20%) o 0,04g en 0,74 ml de sosa cáustica 0,1 mol/l y completar con agua a 100 ml
Tornasol (C.I.Nr.1242)	5,0 - 8,0 Rojo - azul	
Púrpura de bromocresol	5,2 - 6,8 Amarillo - púrpura	Disolver 0,1g en 100 ml de etanol (20%) o 0,04g en 0,74 ml de sosa cáustica 0,1 mol/l y completar con agua a 100 ml
Rojo de bromofenol	5,2 - 6,8 Anaranjado - púrpura Amarillento	Disolver 0,1g en 100 ml de etanol (20%) o 0,04g en 0,94 ml de sosa cáustica 0,1 mol/l y completar con agua a 100 ml
4-Nitrofenol	5,4 - 7,5 Incoloro - amarillo	0,2g en 100 ml de etanol (96%) o 0,08g en 100 ml de agua
Azul de bromoxilenol	5,7 - 7,5 Amarillo - azul	0,1g en 100 ml de etanol (96%)
Alizarina (C.I.Nr.58000)	5,8 - 7,2 Amarillo - rojo	0,5g en 100 ml de etanol (96%)

**INDICADORES ACIDO / BASE  
(POR ORDEN CRECIENTE DE ZONA DE VIRAJE pH)**

Indicador	Zona de viraje cambio de color	Solución indicadora (preparación)
Azul de bromotimol	6,0 - 7,6 Amarillo azul	Disolver 0,1g en 100 ml de etanol (20%) o 0,04g en 0,64 ml de sosa cáustica 0,1 mol/l y completar con agua a 100 ml
Rojo de fenol	6,4 - 8,2 Amarillo rojo Violeta	Disolver 0,1g en 100 ml de etanol (20%) o 0,04g en 1,13 ml de sosa cáustica 0,1 mol/l y completar con agua a 100 ml
3-Nitrofenol	6,6 - 8,6 Incoloro amarillo Naranja	0,3g en 100 ml de etanol (96%) o 0,08 en 100 ml de agua
Rojo neutro (C.I.Nr.50040)	6,8 - 8,0 Azul anaranjado Rojo amarillento	0,1g en 100 ml de etanol (96%)
4,5,6,7- tetrabromoftaleina	7,0 - 8,8 Incolora púrpura	0,1g en 100 ml de etanol (96%)
Rojo de cresol	7,0 - 8,0 naranja púrpura	Disolver 0,1g en 100 ml de etanol (50%) o 0,04g en 1,05 ml de sosa cáustica 0,1 mol/l y completar con agua a 100 ml
1-Naftolftaleina	7,1 - 8,3 Parduzco verde Azulado	0,1g en 100 ml de etanol (96%)
Púrpura de m- cresol	7,4 - 9,0 Amarillo púrpura	Disolver 0,1g en 100 ml de etanol (20%) o 0,04g en 1,05 ml de sosa cáustica 0,1 mol/l y completar con agua a 100 ml
Azul de timol	8,0 - 9,6 Amarillo azul	Disolver 0,04g en 100 ml de etanol (20%) o 0,04g en 0,86 ml de sosa cáustica 0,1 mol/l y completar con agua a 100 ml

**INDICADORES ACIDO / BASE  
(POR ORDEN CRECIENTE DE ZONA DE VIRAJE pH)**

<b>Indicador</b>	<b>Zona de viraje cambio de color</b>	<b>Solución indicadora (preparación)</b>
Azul de p-xilenol	8,0 - 9,6 Amarillo azul	Disolver 0,1g en 100 ml de etanol (50%) o 0,04g en 0,98 ml de sosa cáustica 0,1 mol/l y completar con agua a 100 ml
Fenofaleina	8,2 - 9,8 Incoloro rojo Violeta	0,1g en 100 ml de etanol (96%)
Fenofaleina solución (1% en etanol)		
Fenofaleina solución (0,375% en metanol)		
Timofaleina	9,3 - 10,5 Incoloro azul	0,1g en 100 ml de etanol (50%)
Azul álcali (C.I.Nr.14025)	9,4 - 14,0 Violeta rosa	0,1g en 100 ml de etanol (96%)
Amarillo de alizarina GG (C.I.Nr.14025)	10,0 - 12,1 Amarillo amarillo Claro parduzco	0,1g en 100 ml de agua
Alizarina (C.I.Nr.58000)	10,1 - 12,1 Rojo púrpura	0,5g en 100 ml de etanol (96%)
Amarillo de titanio (C.I.Nr.19540)	12,0 - 13,0 Amarillo rojo	0,1g en 100 ml de etanol (20%)
Indigocarmin (C.I.Nr.73015)	11,5 - 13,0 Azul amarillo	0,25g en 100 ml de etanol (50%) o 1g en 100 ml de agua
Azul épsilon	11,6 - 13,0 Naranja violeta	0,1g en 100 ml de agua

**ANEXO No. 6**

**Indicadores Redox por orden alfabético**

## INDICADORES REDOX (POR ORDEN ALFABETIC)

Nombre	Potenciales		Valor rH	Cambio de color		Solución indicadora (preparación)
	E <sub>0</sub> (pH=0) (20°C)	E <sub>0</sub> (pH=7) (30°C)		Forma oxidada	Forma reducida	
Acido 4-difenil-aminosulfónico, sal de bario	+ 0,84 en acido sulfúrico 1 mol/l		28,5	Rojo-violeta	incoloro	0,2g en 100 ml de agua
Acido N-fenilntranílico	+ 0,89			Rojo-púrpura	incoloro	Disolver 0,1g en 5 ml de sosa cáustica 0,1 mol/l y completar con agua a 100 ml o 0,107g en 20 ml de solución de carbonato sodico (5%) y completar con agua a 100 ml
Azul de cresilo brillante (C.I. Nr.51180)	+ 0,58	+ 0,05		Azul	Incoloro	0,5g en 100 ml de agua o etanol (96%)
Azul de metileno (C.I. Nr.52015)	+ 0,53 (30°C)	+ 0,01	14,5	Azul	Incoloro	0,1-0,5g en 100 ml de agua
Azul Nilo, sulfato (C.I. Nr.51180)	+ 0,41	- 0,12		Azul (acido) rojo (Alcalino)	Incoloro	0,1g en 100 ml de agua
Azul de variamina, sal B (C.I. Nr.37255)	+ 0,72	+ 0,31		Violeta azulado (acido) amarillo(alcalino)	incoloro	1,0g en 100 ml de agua o trituración de cloruro de sodico o sulfato sodico anh
2,2'-Bipiridina (complejo de hierro(II))	+ 1,03			Azul pálido	Rojo	0,695g SO <sub>4</sub> Fe.7H <sub>2</sub> O + 1,171g 2,2-bipiridina en 100 ml de agua
2,6-Diclorofenol-indofenol, sal sodica (dihidrato)	+ 0,67	+ 0,23	22	Azul	Incoloro	0,02g en 100 ml de agua
difenilbencidina	+ 0,76 en acido sulfurico 1 mol/l		26±3,0	Violeta	Incoloro	1,0g en 100 ml de acido sulfúrico (96%)
difenilamina	+ 0,76			Violeta azulado	Incoloro	1,0g en 100 ml de acido sulfúrico (96%)
N,N-Dimetil-1,4-fenilendiamoniodicloruro	+ 0,751			Azul oscuro	incoloro	0,2g en 100 ml de agua



## INDICADORES REDOX (POR ORDEN ALFABETICO)

Nombre	Potenciales		Valor rH	Cambio de color		Solución indicadora (preparación)
	E <sub>0</sub> (pH=0) (20°C)	E <sub>0</sub> (pH=7) (30°C)		Forma oxidada	Forma reducida	
3,3'-Dimetilnaftidina (4,4'-Diamino-3,3'-Dimetil-1,1'-binaftaleno)	+ 0,78			Rojo púrpura	Incoloro	1,0g en 100 ml de ácido acético glacial
1,10-fenantrolina (monohidrato)	+ 1,14	+ 1,06		Azul pálido	Rojo	0,695 SO <sub>4</sub> Fe.7H <sub>2</sub> O + 1,487g 1,10 fenantrolina en agua
Ferroina, solución indicadora 1/40 mol/l para el análisis de aguas residuales						
Ferroina en solución 1/40 mol/l						
Ferroina (complejo de 1,10-fenantrolina-hierro(II))	+ 1,06		40	Azul	Rojo naranja	
Indigocarmin (Indigo disulfonato, sal disódica) (C.I. Nr.73015)	+ 0,29	- 0,11	10	Azul	Amarillento	0,05g en 100 ml de agua
Kakotelina	+ 0,525		18,1	Amarillo	Violeta rojizo (en reducción excesivamente fuerte, irrev. Incoloro)	Saturado en agua
Negro Amido 10 B (C.I. Nr.20470)	+ 0,57	+ 0,84		Pardo amarillento	Azul	0,2g en 100 ml de agua
Rojo neutro (C.I.Nr. 50040)	+0,24	0,29	3	Rojo violáceo	Incoloro	0,05g en 100 ml de etanol (96%)
Safranina (C.I.Nr.50240)	+ 0,24	- 0,29	4	Violeta azulado (ácido) pardo (alcalino)	Incoloro	0,05g en 100 ml de agua
2,2':6',2'-Terpiridina (complejo de hierro (II))	+ 1,25			Azul pálido	Rojo	0,23g SO <sub>4</sub> Fe.7H <sub>2</sub> O + 0,389g 2,2':6',2'-terpiridina en 100 ml de agua
Tionina (C.I.Nr.52000)	+ 0,56	+ 0,06	16	Violeta	Incoloro	0,05g en 100 ml etanol (60%)

## **ANEXO No.7**

**Ejemplo de prácticas de laboratorio donde es aplicable la teoría de**

**Análisis Químico Cuantitativo**

## EJEMPLO DE PRACTICAS DE LABORATORIO

1. Taller: Los cálculos del análisis cuantitativo clásico; gravimetría y volumetría.
2. La pesada: Tipos de balanza y métodos de pesadas. Pesada por diferencia y criterio de peso constante.
1. Preparación de soluciones y valoración de patrones secundarios ácido-base. Aplicaciones Valoración de HCL mediante patrón primario Tris hidroximetilamino metano y valoración de NaOH. Determinación de punto final mediante indicadores químicos.
2. Preparación de soluciones para determinación de haluros mediante valoración con  $\text{Ag}^+$ . Método de Mohr, Volhard directo y por retroceso. Determinación del punto final mediante indicadores químicos.
3. Preparación de soluciones. Valoraciones quelatométricas directas y por retroceso. Determinaciones de Cu (II), Fe (III), Ca(II) y Mg(II), dureza del agua. Determinación del punto final con indicadores metalocrómicos.
4. Preparación de soluciones. Reductimetría y oxidimetría. Valoraciones de  $\text{S}_2\text{O}_4^{-2}$  con dicromato de potasio. Valoración de oxalato de sodio con

5. permanganato de potasio. Método de McBride y Fowler-Bright.  
Determinación de Cu electrolítico y mineral de Cu.
  
6. - Gravimetría por volatilización. Determinación del agua de cristalización  
de una sal  
- Gravimetría por precipitación. Determinación de  $\text{SO}_4^{-2}$  a partir de  
 $\text{BaSO}_4$

**ANEXO No. 8**

**Hoja de Reporte de Laboratorio**

**UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR  
FACULTAD DE QUÍMICA Y FARMACIA  
DEPARTAMENTO DE ANÁLISIS QUÍMICO E INSTRUMENTAL  
QUÍMICA ANALÍTICA II**

**REPORTE DE LABORATORIO**

<b>I) <u>Datos</u></b>	
Nombre del Estudiante: _____	
No. Carnet: _____	
Nombre de la Práctica: _____	
No. De Problema: _____	
<b>II) <u>Preparación de Estándar</u></b>	<b>V) <u>Estandarización del Valorante</u></b>
Nombre del Estándar:	i) ml gastado en:
Formularia:	1era valoración _____ ml
Peso Molecular:	2da valoración _____ ml
Peso Equivalente:	3era valoración _____ ml
<u>Pesada de la sustancia</u>	ii) concentración obtenida:
Peso Recipiente: _____ g.	1era valoración: _____
Peso Recipiente más Mx: _____ g	2da valoración: _____
Peso sustancia: _____ g	3era valoración: _____
	Concentración promedio: _____
<b>III) <u>Preparación de solución Valorante</u></b>	<b>VI) <u>Valoración de sustancia</u></b>
Nombre: _____	<u>problema</u>
Formularia: _____	i) Nombre de sustancia:

Peso Molecular: _____ Peso Equivalente: _____ % de Pureza: _____ Densidad: _____ Concentración a Preparar: _____	ii) ml de solución problema a utilizar: _____ ml iii) ml gastado: 1era valoración _____ ml 2da valoración _____ ml 3era valoración _____ ml ml promedio: _____ ml	
<b>IV) <u>Cálculos:</u></b>          Concentración a Obtener:	<b>VII) <u>Cálculos. Solución problema:</u></b>          	
<u>Observaciones:</u>          		
Firma del Alumno:	%	<b>NOTA:</b>

**ANEXO No. 9**

**Formulas**



## FORMULAS

$$1. \%PERDIDA POR IGNICION = \frac{PESO PERDIDO}{PESO MUESTRA} \times 100$$

$$2. HUMEDAD = \frac{PERDIDA DE PASO O PERDIDA DE AGUA}{PESO DE MUESTRA} \times 100$$

$$= \frac{(PESO ANTES DE CALENTAR - PESO DESPUES DE CALENTAR)}{PESO MUESTRA ANTES DE SECAR} \times 100$$

$$3. \% DE RESIDUO POR IGNICION = \frac{PESO DE RESIDUO}{PESO MUESTRA} \times 100$$

$$4. \%MATERIA INSOLUBLE = \frac{PESO MATERIAL INSOLUBLE}{PESO MUESTRA} \times 100$$

$$5. SOLIDOS EN AGUA DE DESECHO = \frac{MILIGRAMOS DE SOLIDOS POR LITRO}{LITROS DE AGUA USADOS}$$

$$6. FACTOR GRAVIMETRICO = \frac{PESO ATOMICO \text{ \u00d3 PM de sustancia buscada} \times Qs}{\text{peso atomico \u00d3 PM de sustancia conocida} \times Qk}$$

Qs = es el coeficiente buscado en la formula

Qk = es el coeficiente del elemento conocido en la formula

$$7. \% \text{ analito} = \frac{\text{peso del producto} \times \text{FG}}{\text{peso muestra}} \times 100$$

$$8. \text{ alcalinidad} = \frac{\text{mmol de H}^+}{\text{litro de agua}} = \frac{\text{concentracion mmol} \times \text{Vml}}{\text{Volumen M} \times \text{L}}$$

$$9. \text{ Titulaciones por retroceso} = \frac{(\text{mLT} \times \text{NT} - \text{mLBT} \times \text{NBT}) \text{Peq}/1000}{\text{peso muestra}} \times 100$$

10.

$$\% \text{ de Nitrogeno por Kjeldahl} = \frac{(\text{mLH}_2\text{SO}_4 \times \text{NH}_2\text{SO}_4 - \text{mLNaOH} \times \text{NNaOH}) \times 4/1000}{\text{peso muestra}} \times 100$$

$$11. \% \text{N} = \frac{\text{gramos de soluto}}{\text{Peq soluto} \times \text{Vml}}$$

$$12. \text{ ppm} = \frac{\text{mI EDTA} \times \text{M EDTTA} \times \frac{\text{PM}}{1000} \text{ cation} \times 10^6}{\text{mIM} \times}$$

$$13. \text{ mg de sustancias} = \text{ppm} \times \text{LD} \times \text{factor gravimetrico}$$

BUFFER

$$14. \text{ pH} = \text{pKa} + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$15. \text{ pOH} = \text{pKb} + \log \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}]}$$

Calculo de concentración de una solución a partir de otra conocida

$$16. C_A V_A = C_B V_B$$

**ANEXO No. 10**

**EJEMPLO DEL ESQUEMA DE LA PROPUESTA DE ACTUALIZACION EN EL  
PROGRAMA DE ESTUDIO DE QUIMICA ANALITICA CUANTITATIVA.**

## **EJEMPLO DEL ESQUEMA DE LA PROPUESTA DE ACTUALIZACION EN EL PROGRAMA DE ESTUDIO DE QUIMICA ANALITICA CUANTITATIVA.**

**UNIDAD:** Métodos de Análisis Gravimétrico

### **OBJETIVOS**

#### **General:**

Proporcionar al estudiante las bases y principios fundamentales para la realización de un Análisis Químico Gravimétrico.

#### **Específicos:**

- Dar a conocer la clasificación del método Gravimétrico
- interpretar los requisitos para obtener un precipitado cuantitativo
- Conocer los requisitos del método Gravimétrico en su precipitación para que el estudiante tenga una buena interpretación de resultados.

### **CONTENIDO:**

1. Fundamento y concepto de Métodos Gravimétricos

2. Clasificación de los Métodos Gravimétricos:

- Método por volatilización o Desprendimiento
- Método por Precipitación

### 3. Proceso del Análisis Gravimétricos:

- Formación del Precipitado
- Digestión
- Separación del Precipitado
- Lavado
- Calcinación y Pesada
- Cálculos
- Factores que afectan a solubilidad de los precipitados

### 4. Aplicaciones