



ACTIVIDAD DE CONTINUIDAD PEDAGOGICA 6^{TO} AÑO LABORATORIO DE TECNICAS ANALITICAS

INTRODUCCION

Queridos/as alumnos/as y familias:

Mi nombre es Rocío Agüero y seré su profesora durante el presente ciclo lectivo del laboratorio de técnicas analíticas. En este espacio de aula taller, veremos contenidos relacionados con las ciencias Químicas, específicamente, la Química Analítica y sus diversas aplicaciones. Articularemos los contenidos o saberes teóricos, con trabajos prácticos de laboratorio, que los/las ayudaran a comprender y conocer la Química desde su parte experimental y técnica.

Para garantizar la continuidad pedagógica, y a modo de introducción a la asignatura, he asignado una serie de actividades a realizar por los/las estudiantes. Si tienen alguna duda o inquietud sobre la resolución, interpretación de las consignas, o correcciones de las mismas, pueden enviarme un correo electrónico a: rocioaguer07@gmail.com indicando nombre, apellido y curso.

Saludos.

METODOS VOLUMETRICOS

CONCEPTOS TEÓRICOS BÁSICOS

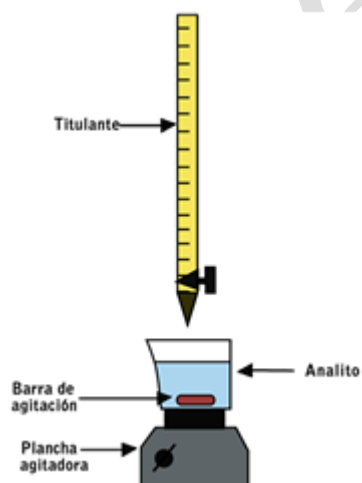
Método donde la sustancia que se busca se determina en forma directa midiendo el volumen de una disolución de concentración conocida, que se necesita para que reaccione con el constituyente que se analiza o con otra sustancia químicamente equivalente. Este procedimiento se denomina **VALORACIÓN**.

A pesar de los constantes avances en la instrumentación química, los métodos volumétricos, (es decir aquellos donde la cuantificación del analítico se realiza a partir de la determinación cuidadosa del volumen de las especies que reaccionan), aún constituyen una herramienta importante en el laboratorio de análisis químico.

Estos métodos, se emplean para determinar la concentración de una especie de interés conocida como analito, y se acuerdo a las reacciones que se utilizan, pueden clasificarse en:

- valoraciones ácido-base (neutralización)
- valoraciones de óxido-reducción
- valoraciones de precipitación

Si bien se tienen distintas reacciones en cada caso, el esquema experimental es el mismo en todos ellos:



El valorante (o titulante):

Reactivo añadido a la solución que contiene el analito para que reaccione completamente con este, y cuyo volumen permite el cálculo de la concentración

El analito:

Especie química cuya concentración se desea conocer

Analito e interferencias

Llamamos **analito** al componente de la muestra que se desea analizar (tanto su presencia como su concentración).

Se llama **matriz** al conjunto de componentes o "medio que rodea" al analito.

Interferencias. El resto de las sustancias presentes en la disolución no deben reaccionar ni interferir con la reacción principal. Además, debe considerarse siempre la interferencia potencial de los componentes de la atmósfera, pues hay que tener en cuenta que vivimos en un ambiente ácido (CO₂) y oxidante (O₂).

Las interferencias pueden clasificarse en **positivas, negativas y enmascaramiento**.

Las positivas son las que dan una señal semejante a la esperada, o sea, conducen a falsos positivos, las negativas ocurren porque la interferencia consume analito o reactivo y en el enmascaramiento, se forma el producto deseado, pero queda "tapado" por el que forma la interferencia o por la interferencia en sí misma.

SELECTIVIDAD Y SENSIBILIDAD DE UN ENSAYO ANALÍTICO

¿Qué diferencia existe entre reacción química y ensayo? Una misma reacción química puede corresponder a distintos ensayos, a pesar de que se forme el mismo producto, las condiciones del ensayo particular puede cambiar la señal y con ella la sensibilidad y la selectividad.

Entendemos por **selectividad** la capacidad de un ensayo para dar señal con unos pocos iones, mientras que el máximo grado de selectividad corresponde al ensayo **específico** en el cual solo da señal positiva el ion deseado, es decir, no presenta interferencias. Vemos así que una reacción selectiva, puede convertirse en un ensayo específico ajustando las condiciones del mismo.

Es interesante comparar métodos instrumentales y no instrumentales de análisis. Ambos tienen puntos fuertes. Los métodos instrumentales son generalmente más rápidos y más sensibles, después que se han establecido las calibraciones necesarias; no obstante, en

muchos casos los métodos no instrumentales clásicos son útiles aunque más lentos y menos sensibles. Por ejemplo, no se va a adquirir un espectrofotómetro de absorción atómica que cuesta miles de U\$S para saber si un agua tiene cierto catión, cuando con un simple ensayo se puede saber.

Una reacción química es de utilidad analítica solo si nos da una señal perceptible a nuestros sentidos: cambio de color, formación de un precipitado, burbujeo gaseoso.

Decimos que un ensayo es **sensible** si puede dar resultado positivo aun cuando el ion a identificarse encuentra muy diluido. Un parámetro empleado para definirla es el **límite de identificación LI** que es la mínima masa de analito (especie a identificar) identificable expresada en μg (microgramos). Más útil es el llamado **límite de concentración LC** (o límite de dilución), que es la mínima concentración de analito expresada en g ion/ml que da ensayo positivo, sin considerar el cambio de volumen por agregado del reactivo.

Como la sensibilidad está relacionada con la perceptibilidad de una señal, depende de las condiciones de reacción, es decir del ensayo (que incluye la técnica empleada) así un mismo reactivo identifica un catión con distinta sensibilidad porque según el ensayo, puede variar la forma en que cristaliza y con ello la perceptibilidad.

Un ejemplo interesante, es el hecho conocido que si se desea precipitar Cu^{+2} con ferrocianuro, el ensayo es más sensible con $\text{Zn}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ que es poco soluble que con $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ que es más soluble, esto se debe a que el primero libera menor cantidad de iones ferrocianuro y la precipitación es más lenta, lo que contribuye a obtener cristales mejor formados, más grandes y más perceptibles.

Otro aspecto importante es el caso de precipitados gelatinosos poco perceptibles como el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ blanco, usando un colorante como el magnesón, se adsorbe en la superficie del gel mientras se forma (esto es, se forma una laca₃) y se tiñe de azul con lo cual se hace más fácilmente perceptible aumentando así la sensibilidad.

EL INDICADOR:

Una especie química (generalmente de igual comportamiento que el analito) o un instrumento, que permite visualizar al operador cuando se presenta la reacción completa.

Los requisitos que se deben cumplir en una valoración volumétrica son:

1. Reacción sencilla
2. Estequiometría y definida
3. Rápida

4. Completa cuando se han agregado cantidades equivalentes de reaccionantes.
5. Disposición de un patrón
6. Existencia de un indicador del punto final
7. Contar con aparatos de medidas exactas.

• **Estequiométrica.** La reacción debe ocurrir de acuerdo a una ecuación química definida. Los productos de la reacción deben ser conocidos y permanecer inalterados al variar las condiciones experimentales del medio. No deben producirse reacciones secundarias que harían imposible el cálculo de los resultados.

• **Constante de equilibrio favorable.** Esto quiere decir que la reacción debe transcurrir virtualmente hasta completarse.

• **Rápida.** Es fundamental que la reacción sea completa antes de cada nueva adición de reactivo.

• **Disponer de indicador adecuado** para detectar cuando se ha completado la reacción. Un indicador es, generalmente, un compuesto que posee una propiedad física (normalmente el color) que cambia bruscamente en las proximidades del punto de equivalencia. El cambio se debe a la desaparición del analito o aparición del exceso de reactivo valorante. El punto de equivalencia es aquél en el que la cantidad de reactivo valorante añadido es igual a la cantidad exactamente requerida para que el analito reaccione estequiométricamente. Encontrar este punto es el ideal del análisis volumétrico, porque, en realidad, lo que se determina es el punto final, esto es, el punto en el que se observa experimentalmente un cambio brusco en una propiedad física o química de la disolución. La diferencia entre las cantidades de reactivo valorante correspondientes al punto final y al punto de equivalencia representa el error de valoración que, evidentemente, se debe pretender que sea lo más pequeño posible. La necesidad de disponer de un indicador adecuado es un requisito indispensable, y antiguamente era el factor limitante para la utilización de muchas reacciones en análisis volumétrico. En la actualidad, el empleo de métodos instrumentales con esta finalidad ha posibilitado la ampliación del número de reacciones utilizables en volumetrías.

SISTEMAS INDICADORES DEL PUNTO FINAL

En las proximidades del punto de equivalencia se producen cambios bruscos en las concentraciones de algunos componentes de la reacción. El sistema indicador tiene que ser sensible a esos cambios para poder detener la adición del reactivo valorante en el momento preciso.

Los indicadores químicos son sustancias añadidas en el curso de la valoración y en el punto final responden al cambio brusco de concentración de alguna especie mediante la variación de alguna propiedad física susceptible de ser observada: color, turbidez, fluorescencia, etc.

ERRORES DE VALORACION

El error de valoración es la diferencia que existe entre el punto de equivalencia y el punto final de una valoración. Pueden considerarse **dos tipos de errores: de método e instrumentales.**

Los errores de método dependen del sistema indicador elegido y las causas que los originan son dos: que el indicador cambie antes o después del punto estequiométrico (errores positivos o negativos) o que el indicador consuma una porción de reactivo o de disolución valorada.

Los errores instrumentales suelen ser inferiores a los de método, ya que los indicadores instrumentales son más exactos, si bien, también están sujetos a la respuesta defectuosa del instrumento de medida y al trazado incorrecto del punto final a partir de la gráfica obtenida.

INSTRUMENTAL VOLUMETRICO

El instrumental utilizado en volumetrías está fabricado en vidrio y es de dos tipos: de contenido, que mide la cantidad de líquido que contiene cuando se llena hasta la marca del ensase (matraces aforados) y de vertido, que mide la cantidad de líquido que deja salir cuando se vacían (pipetas y buretas).

Los matraces aforados

Son recipientes de fondo plano con forma de pera y cuello largo y de pequeño diámetro en el que se encuentra una marca de aforo en forma de anillo, su función es la de medir exactamente una cantidad determinada. Es importante no calentar ni llenar con líquidos calientes los matraces aforados (y todo el material volumétrico de precisión), ya que se dilatan y recuperan (no siempre) muy lentamente su volumen inicial

Los matraces aforados se utilizan para preparar disoluciones de concentración conocida. Una vez preparada la disolución no debe conservarse en el matraz, debido a que la acción de los reactivos sobre las paredes de vidrio puede afectar al calibrado de los mismos, trasvasándola al frasco o dispositivo en que ha de guardarse.

Las buretas

Son tubos largos graduados de diámetro interno uniforme y provisto de una llave (robinete) para controlar el flujo de líquido.

Se usan para medir con exactitud volúmenes de líquidos, por lo que se utilizan en análisis cuantitativo y en la valoración de soluciones.

Las pipetas

Se utilizan para trasvasar pequeñas cantidades de líquidos y fundamentalmente para medir volúmenes con gran exactitud. Las hay volumétricas y graduadas:

a. **Pipeta aforada:** mide un volumen definido con mucha exactitud. Las hay con un aforo o con doble aforo.

b. **Pipeta graduada:** puede medir el volumen total, que marca la pipeta o fracciones de ésta.

Las primeras son tubos de vidrio con un ensanchamiento en la parte central y la parte inferior terminada en forma aguda y con un orificio estrecho. Se fabrican con una y con dos marcas de enrase. Es muy importante observar antes de usar si es una pipeta de simple o de doble aforo.

Las de simple aforo solo cuentan con el aforo superior, y se supone que descargando hasta que caiga la última gota (sin soplar la bureta) se emite el volumen exacto. Las de doble aforo tienen además un aforo inferior, y debe cuidarse de descargar exactamente entre los dos aforos, si bien es fácil ver que las de simple aforo son más prácticas y fáciles de usar, pues una vez enrasadas nos despreocupamos, y dejamos caer el líquido libremente, son menos precisas, mientras que las de doble aforo, más complejas para su uso, tienen la seguridad de los dos aforos siempre que se mida correctamente el líquido.

Es un error muy común agacharse tratando de medir o mirar desde arriba del aforo, se debe levantar el recipiente donde se pipetea y la pipeta hasta que el aforo quede a la altura de los ojos

Las pipetas graduadas son tubos de vidrio de sección uniforme y que tienen una graduación que divide en ml, o en décimas o centésimas de ml, según la capacidad de las mismas. El orificio de salida de una pipeta aforada debe ser adecuado para que el tiempo de vaciado no sea mayor que 1 minuto ni menor que los siguientes tiempos para los correspondientes tamaños:

Al vaciar una pipeta aforada no hay que forzar la salida de la última gota que queda retenida, pues ya se tuvo en cuenta al hacer el aforo.

Es importante no tomar directamente aspirando con la boca líquidos corrosivos o venenosos, como los ácidos concentrados, disoluciones de cianuro, arsénico, etc., ni tampoco disoluciones volátiles, **SE DEBEN USAR PROPIPETAS O PERITAS DE GOMA.**

LIMPIEZA Y CUIDADOS DEL MATERIAL VOLUMÉTRICO

Los materiales volumétricos no deben estar engrasados, porque se forman pequeñas gotas que quedan adheridas al vidrio y no se descargan, es decir, emite menos volumen que lo que marca, por ello es pertinente verificar antes de usar una pipeta o bureta, que esté desengrasada.

La grasa de los materiales volumétricos es conveniente sacarla por medio de agentes como la potasa alcohólica o mezcla sulfocrómica. Se carga con la mezcla y se deja actuar media hora, (o toda una noche de ser necesario) se enjuaga con abundante agua común y se enjuaga con 3 porciones pequeñas de agua destilada, luego se enjuaga con la solución que se va a cargar, para evitar diluir la solución.

TECNICA OPERATIVA

PRINCIPIOS GENERALES

1. La muestra tomada no debe ser demasiado pequeña, para que los errores de pesada
2. El volumen consumido de reactivo no debe ser demasiado pequeño.
3. La muestra tomada no debe ser tan grande que dé lugar a que haya que volver a llenar la bureta para completar la valoración. No solo es molesto, sino que implicaría errores adicionales de lectura y de drenaje.
4. La concentración del reactivo deben elegirse en concordancia con las condiciones 1 y 3.
5. En general debe efectuarse la valoración directa hasta el punto final.

REACTIVOS

PUREZA DE LOS REACTIVOS

Los reactivos empleados en química analítica requieren en general un alto grado de pureza, este lo tienen los llamados reactivos analíticos AR (Analytical reagent) o calidad P.A. (pro análisis).

Un reactivo impuro puede detectarse tomando su punto de fusión, si es puro deberá fundir en un rango de 1°C si se procede con un calentamiento lento, o bien haciendo una corrida cromatográfica en TLC (thin layer chromatography = cromatografía en capa delgada) con varios solventes o mezclas tales que produzcan una R_f diferente cada uno, entonces si es impuro aparecerán varias manchas, si es puro solo una, esto no es de garantía absoluta, pues sustancias de propiedades semejantes pueden correr similarmente en diversos solventes.

En la práctica un reactivo analítico adquirido en una droguería, tiene impreso en la etiqueta un detalle de su análisis, en el cual figuran las impurezas y sus límites máximos.

También es importante destacar que muchos reactivos se alteran con la luz, o con la humedad, por ello es importante conservar el envase original y cerrarlo bien cada vez que se terminó de usar. Un reactivo impuro puede purificarse por recristalización. Para ello se procede de la siguiente manera, se disuelve en la menor cantidad de agua hirviente, y se filtra en caliente para retener impurezas insolubles, (el filtro debe ser calentado previamente) y se enfría rápidamente¹ sumergiendo en baño de agua fría, entonces se produce la cristalización, se filtra en un nuevo papel y se lava con agua helada, para evitar que disuelva demasiada sal, y se deja secar, al aire si es una sustancia que tiene agua de cristalización o en una estufa y con desecador si es anhidra.

Los recipientes en que se guardan los reactivos líquidos deben escogerse cuidadosamente, por ejemplo las soluciones alcalinas atacan el vidrio apreciablemente produciendo la solubilización de sodio, calcio y silicatos y el depósito de una fracción de SiO₂, por ello estas soluciones se almacenan en frascos plásticos.

Del mismo modo el (NH₄)₂ HPO₄ y el Na₂ C₂ O₄ no se guardan en frascos de vidrio, porque la sílice que se disuelve produce errores al determinar fosfatos con el molibdato. Tampoco el HF debe guardarse en frascos de vidrio.

Del mismo modo, los solventes orgánicos no polares no deben guardarse en recipientes plásticos porque restos de monómeros, plastificantes, estabilizantes y otros aditivos se disuelven, por esto es mejor almacenarlos en frascos de vidrio.

Las soluciones alcalinas deben guardarse bien cerradas, porque disuelven CO₂ atmosférico.

Soluciones de KMnO₄ deben aislarse del polvo atmosférico y vapores reductores que lo reducen a MnO₂ deteriorándola.

Las soluciones de yoduro, u oxalato de sodio deben resguardarse de la luz que las descompone (reacciones fotoquímicas).

Los persulfatos descomponen espontáneamente, o los tiosulfatos que descomponen por acción bacteriana o por pH ácido.

El agua destilada debe controlarse, por ejemplo los cloruros tratando con AgNO₃ en medio nítrico y viendo si se produce una opalescencia que indica la precipitación de AgCl coloidal,

sulfatos con BaCl_2 en medio acético, calcio con oxalato de amonio en medio NH_3 , y magnesio con amarillo de titanio².

El agua tiene habitualmente CO_2 disuelto, que puede eliminarse por ebullición y dejando enfriar con filtro de cal sodada ($\text{CaO}+\text{NaOH}$) que retiene el CO_2 atmosférico.

SUSTANCIAS PATRÓN PRIMARIO

REQUISITOS GENERALES

1. Debe tener una pureza elevada (mayor al 99,95%) y deben conocerse métodos analíticos para confirmar la pureza.
2. Cuando la sustancia no es absolutamente pura todas sus impurezas deben ser inertes respecto a las sustancias que se ponen en juego en la reacción.
3. Las sustancias patrón primario deben ser estables a las temperatura necesaria para desecarse en estufa. Por esta razón rara vez se utilizan como patrones primarios sustancias hidratadas, pues es difícil eliminar la humedad adsorbida sin dar lugar a una descomposición parcial del hidrato que conduciría a un material de composición desconocida.
4. El patrón debe permanecer inalterable al aire durante la pesada, es decir, no debe ser higroscópico, ni reaccionar con el oxígeno ni el dióxido de carbono a la temperatura ambiente.
5. Debe ser fácil de conseguir y preferiblemente barato.
6. Deben ser razonablemente solubles (preferentemente en agua) para disolverse en un volumen adecuado.
7. Deben tener masa molar alta, para minimizar el error relativo en la pesada.
8. Deberán reaccionar estequiométricamente con la sustancia a valorar, en forma rápida y mediante una reacción perfectamente conocida.

¹ De este modo se forman cristales pequeños, de lo contrario se formarían cristales grandes los cuales retienen cantidades apreciables de solución madre con impurezas de la solución.

²Sobre 10 mL de agua se añade 1 gota de amarillo de titanio 0,1 % y luego 3 gotas de NaOH 6M, en presencia de Mg se observa coloración rosa y en ausencia anaranjada.

Algunos ejemplos:

Nombre	Fórmula	M/g mol ⁻¹	Solubilidad % p/p
Biftalato de potasio	C ₈ H ₅ O ₄ K	204,22	7
Ácido benzoico	C ₇ H ₆ O ₂	122,12	0,3
Ácido oxálico	H ₂ C ₂ O ₄ ·2H ₂ O	126,07	12
Oxalato de sodio	Na ₃ C ₂ O ₄	134,00	3,5
Trióxido de arsénico	As ₂ O ₃	197,84	6 a ebullición
Dicromato de potasio	K ₂ Cr ₂ O ₇	294,18	11,7

PUNTO FINAL Y PUNTO EQUIVALENTE

Las neutralizaciones en particular y las reacciones químicas en general transcurren equivalente a equivalente, esto es, por cada equivalente de ácido se consume un equivalente de base.

El **PUNTO FINAL** de la valoración se aprecia por un cambio brusco de alguna propiedad mediante un indicador. Este cambio debería presentarse idealmente en el momento en que se haya añadido una cantidad de reactivo equivalente a la sustancia buscada, es decir en el **PUNTO EQUIVALENTE**, pero generalmente no coinciden y la diferencia representa el **ERROR DE TITULACIÓN**.

INDICADORES

INDICADORES ACIDO-BASE

Los indicadores ácido-base son sustancias orgánicas complejas que actúan como ácidos o bases débiles, cuyos aniones o cationes, respectivamente tienen color diferente que las formas sin disociar. Los indicadores son ácidos o bases más débiles que los que se valoran o utilizan como valorantes, por tanto, dichos indicadores no reaccionan de forma permanente con el reactivo hasta que la reacción principal no es completa. Deben escogerse en cada caso de forma que indiquen los cambios de PH en las cercanías del punto final de la reacción de neutralización principal

CUESTIONARIO ORIENTATIVO

1. ¿Cómo se definen los métodos volumétricos?
2. ¿Cómo se clasifican los métodos volumétricos?
3. ¿Qué requisitos se deben cumplir en una valoración volumétrica?
4. Enumere los principios generales de las técnicas operativas
5. ¿Qué son y qué requisitos generales deben cumplir las sustancias patrón?
6. ¿Cómo se define el punto final y el punto equivalente?
7. ¿Qué métodos se pueden utilizar para determinar el punto final?
8. Define titulante y analito.
9. Realiza un cuadro sinóptico, donde se relacionen todos los conceptos del apunte teórico.