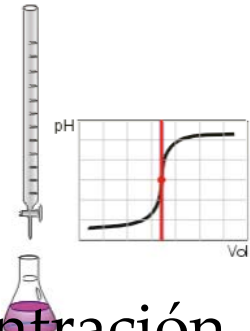


ANÁLISIS VOLUMÉTRICO

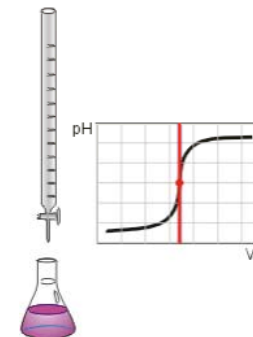
Prof. Jeannette Espinoza
DIC 2011

VOLUMETRÍA

Medición del volumen de una solución de concentración conocida que se necesita para reaccionar completamente con el analito.



PROCESO DE VALORACIÓN



Adición controlada de la solución de **titulante** a la solución patrón o **solución del analito** hasta **que la reacción sea completa** (uso de indicadores)

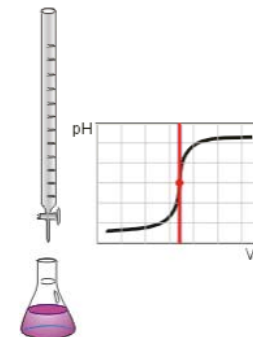
SOLUCIÓN PATRÓN

Reactivo de concentración conocida con el que se lleva a cabo un análisis por titulación

Solución de concentración conocida

Solución de Patrón Secundario

A



$$\text{Vol A} \times \text{Conc A} = \text{Vol B} \times \text{Conc B}$$

$$\text{Masa A} = \text{Masa B}$$

$$\text{Equivalentes A} = \text{equivalentes B}$$

Solución de analito

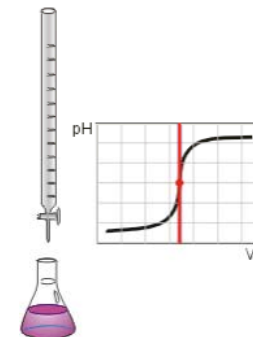
Solución Patrón Primario

B

$$[A] = \frac{\text{Vol}_B \times [B]}{\text{Vol}_A}$$

MÉTODOS VOLUMÉTRICOS

Valoraciones



Ácido – base

HCl + NaOH

Óxido – reducción

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{Fe}^{2+}$

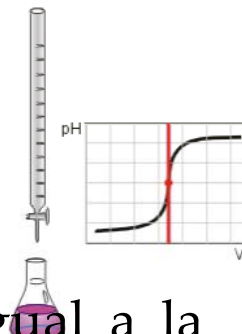
Complexométricas

$\text{EDTA} + \text{Ca}^{2+}$

Precipitación

$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$

DETECCIÓN DEL TÉRMINO DE LA REACCIÓN



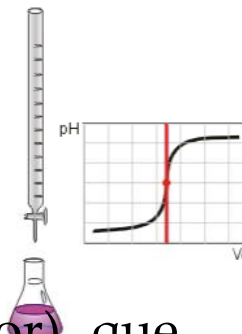
Punto de equivalencia: La masa de titulante añadido es igual a la masa necesaria para que reaccione estequiométricamente con el patrón o analito



10 mL de Na_2CO_3 0,1030 M (1,030 milimoles) requieren 2,060 milimoles de HCl. Es decir 20,6 mL de HCl 0,1 M

Punto final: Cuando se produce un cambio físico perceptible durante la volumetría, el que determina “el término aparente” de esta. Por lo tanto, existe una diferencia entre punto de equivalencia y punto final

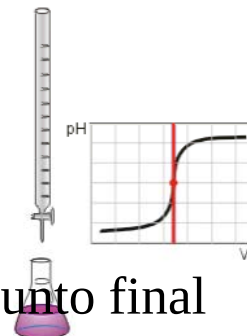
DETECCIÓN DEL TÉRMINO DE LA REACCIÓN



Indicador: Sustancia que posee una propiedad física (color) que cambia bruscamente en las cercanías del punto donde la reacción es completa, debido a un cambio acentuado en el medio.

- Cambios de color (indicadores)
- Cambios de potencial (potenciometrías)
- Cambios de absorción de luz (espectrofotometría)

ERROR DE VALORACIÓN



Diferencia de volumen o masa entre el punto de equivalencia y el punto final

Error de valoración: Punto final - Punto equivalencia

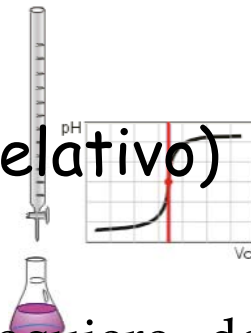
Error por exceso (+)

Valoración se detiene mas allá del punto equiv.

Error por defecto (-)

Valoración se detiene antes del punto equiv.

USO DE PATRONES EN VOLUMETRÍA (método relativo)

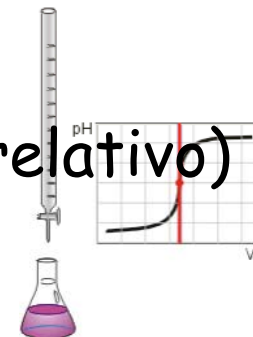


La volumetría es un método analítico no absoluto que requiere de soluciones patrón para analizar soluciones problema

Características que debe poseer un patrón primario

1. Elevada pureza
2. Estabilidad. Sin cambios de composición con la humedad
3. Estable a temperatura de secado (105 – 110 °C)
4. Solubilidad adecuada en el medio de valoración
5. Peso molecular elevado (peso equivalente alto). Minimiza errores de pesada

USO DE PATRONES EN VOLUMETRÍA (método relativo)



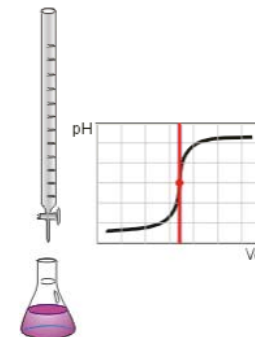
Patrones para bases (ácidos) * Para neutralización completa

Nombre	Fórmula	p. e. *(g/equiv)	P. M. (g/mol)
Ácido succínico	$\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$	PM / 2	118,09
Ftalato ácido de potasio	$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	PM	204,23
Ácido benzoico	$\text{HC}_7\text{H}_5\text{O}_2$	PM	122,13

Patrones para ácidos (bases) * Para neutralización completa

Carbonato de sodio	Na_2CO_3	PM / 2	106
Tris(hidroximetil)amino metano	$(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$	PM	121,1

SOLUCIONES PATRÓN

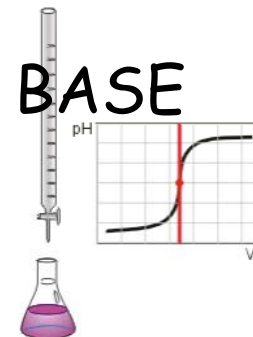
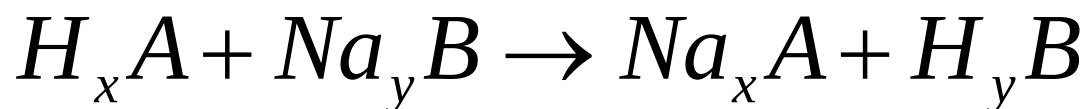


Características que debe poseer una patrón

1. Ser suficientemente estable para que sólo sea necesario determinar una vez su concentración.
2. Reaccionar rápido con el analito para reducir al mínimo el tiempo requerido entre las adiciones del reactivo
3. Reaccionar completamente con el analito para que se alcance satisfactoriamente el punto final
4. Reaccionar en forma selectiva con el analito para que esta reacción pueda describirse por una simple ecuación balanceada

TIPO DE REACTANTE EN VOLUMETRÍA ÁCIDO BASE

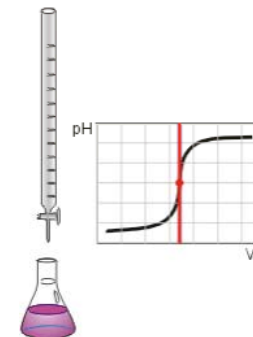
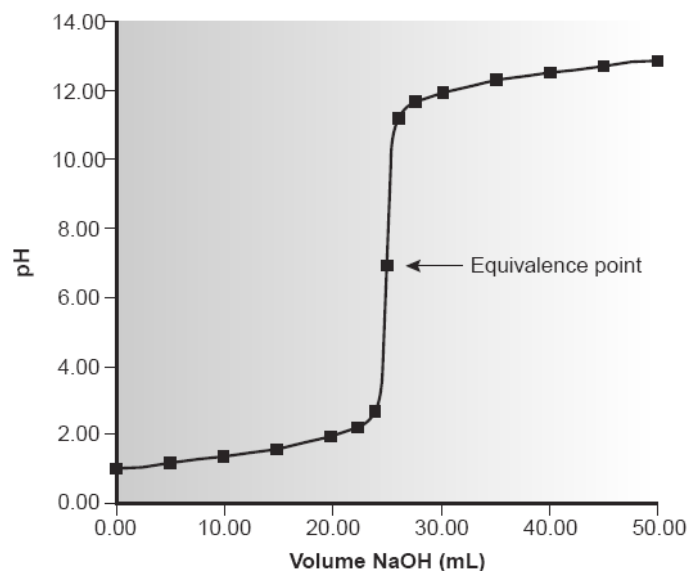
Reacción general para neutralización completa



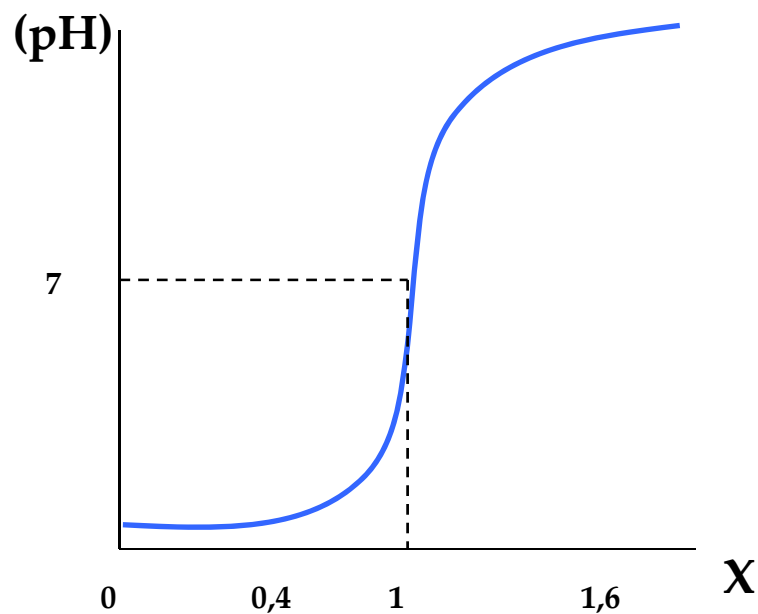
H_xA	Na_yB	Ejemplo	Cuantitatividad
Ácido fuerte	Base fuerte	HCl + NaOH HClO ₄ + KOH	99,99%
Acido fuerte	Base débil	HCl + Na ₂ CO ₃ HCl + NH ₃	99,99%
Acido débil	Base fuerte	H ₂ C ₂ O ₄ + NaOH KHC ₈ H ₄ O ₄ + NaOH	99,99% (si pKa < 8)
Acido débil	Base débil	H ₂ C ₂ O ₄ + NH ₃	dependiente de la diferencia de pKa entre ambos

En cada caso hay variación del pH en función del titulante añadido, lo que se representa mediante curvas de valoración.

CURVAS DE VALORACIÓN



Valoración de 25 mL de HCl 0,1 M
con NaOH 0,1 M



Como fracción valorada (X):

$X = \text{masa titulante} / \text{masa titulado}$

$X = \text{milimol NaOH} / \text{milimol HCl}$

$X = V_{\text{NaOH}} \times C_{\text{NaOH}} / 2,5 \text{ milimol}$

$X = 0$, pH inicial

$X < 1$, pH antes punto equivalencia

$X = 1$, pH punto de equivalencia

$X > 1$, pH después punto equivalencia

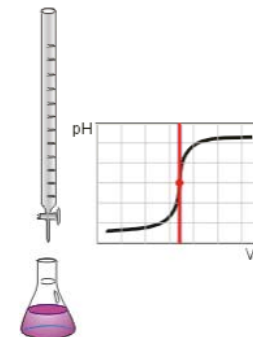
CURVAS DE VALORACIÓN ÁCIDO-BASE

Valoración de ácido fuerte con base fuerte

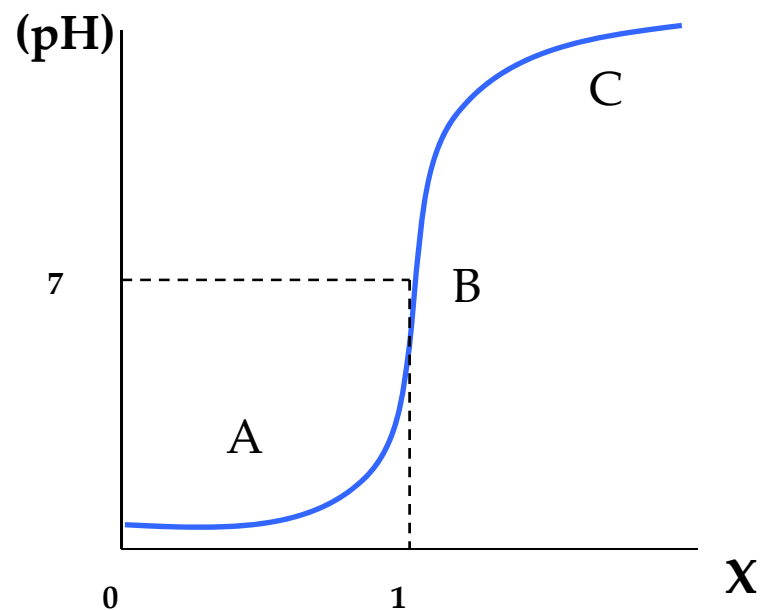
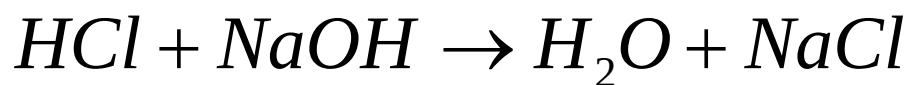
1) Solución ácido fuerte



Disociación total del ácido



2) Reacción de valoración



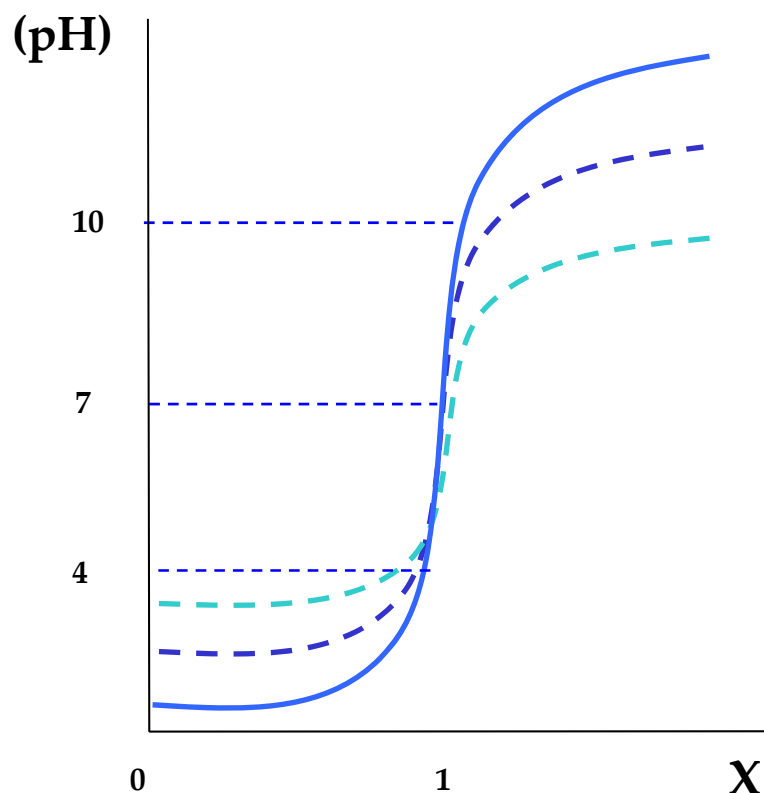
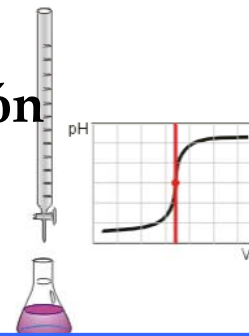
$$(A) \text{ pH} = -\log [H^+] = -\log C^*(1 - x)$$

$$(B) \text{ pH} = 7$$

$$(C) \text{ pH} = 14 + \log [OH^-] = 14 + \log C^*(x - 1)$$

Desarrollar

Efecto de la concentración sobre la cuantitatividad de la reacción



Valoración de HCl 0,1 M con NaOH 0,1 M
 $\pm 0,1$ % error (pH 4 y 10), $\Delta \text{pH} = 6$

Valoración de HCl 0,01 M con NaOH 0,1 M
 $\pm 0,1$ % error (pH 5 y 9), $\Delta \text{pH} = 4$

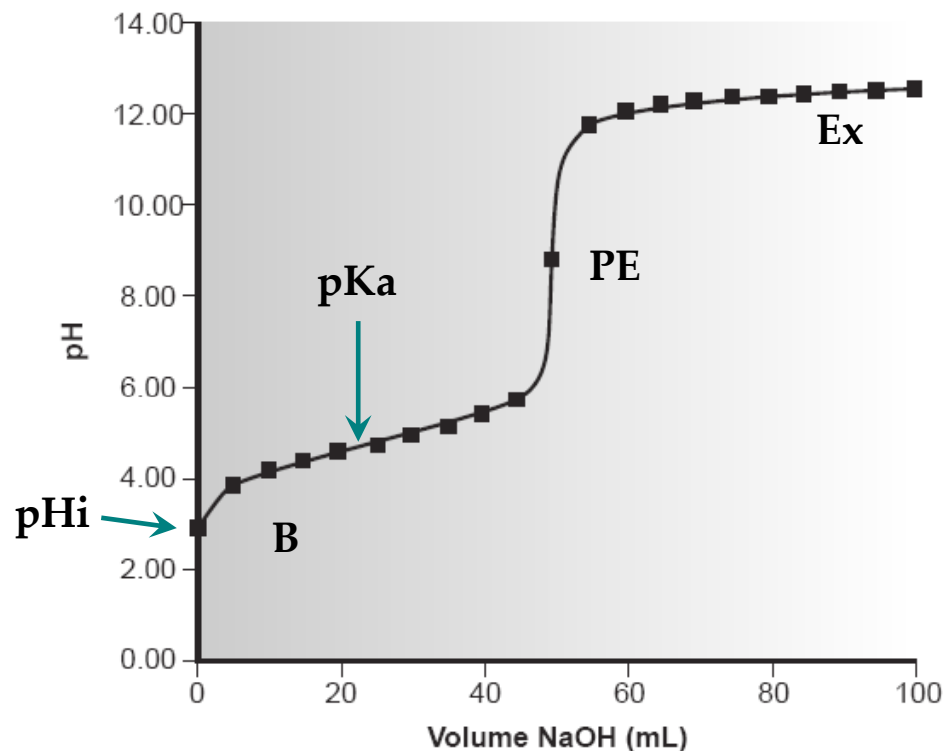
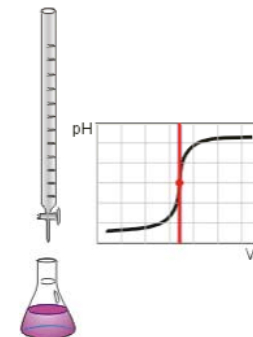
Valoración de HCl 0,001 M con NaOH 0,1 M
 $\pm 0,1$ % error (pH 6 y 8), $\Delta \text{pH} = 2$

Mientras más diluido el compuesto de interés, menos cuantitativa es la reacción y la valoración pierde exactitud

CURVAS DE VALORACIÓN ÁCIDO-BASE

Valoración de ácido débil con base fuerte

Ejemplo: Valoración de 50 ml de HOAc 0,1 M con NaOH 0,1 M



pHi: Disociación HOAc

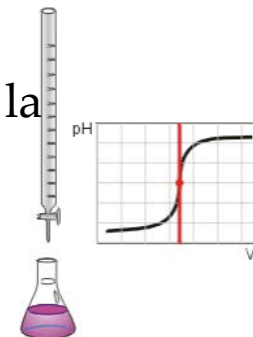
B: Zona buffer HOAc / OAc⁻

pKa: ½ punto equivalencia

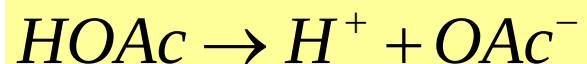
pE: punto equiv. Sólo OAc⁻. pH hidrólisis base débil

Ex: exceso OH. pH base fuerte

Ejemplo: Valoración de 50 ml de HOAc 0,1 M con NaOH 0,1 M. Seguir la evolución del pH para 0, 20, 25, 40, 50 y 60 mL de NaOH añadidos.

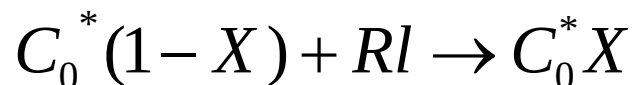
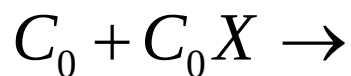


a) pH inicial, $x = 0$



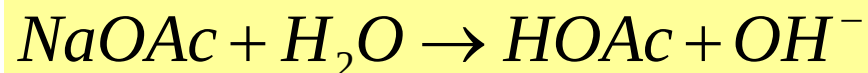
$$pH = -\log \sqrt{K_a [HOAc]}$$

b) Antes equiv. $x < 1$



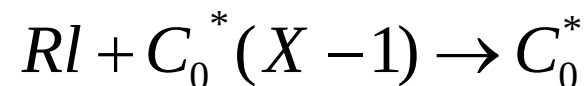
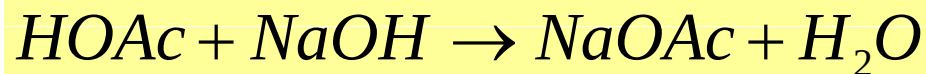
$$pH = pKa + \log \frac{X}{(1 - X)}$$

c) Punto equiv. $x = 1$



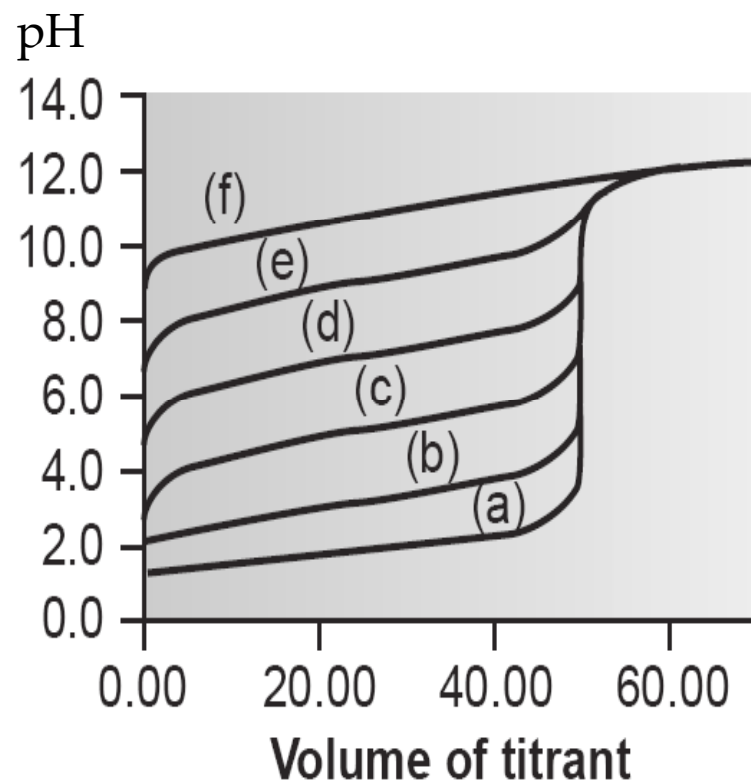
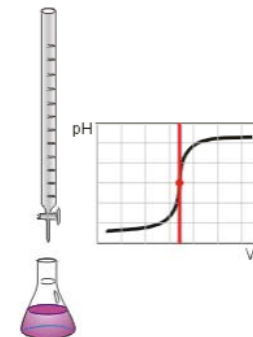
$$pH = 7 + \frac{1}{2} pKa + \frac{1}{2} \log C_0^*$$

d) Después equiv. $x > 1$



$$pH = 14 + \log C_0^* (X - 1)$$

Efecto del valor del pKa sobre la cuantitatividad de la reacción



Curvas de titulación de 50 mL de soluciones de ácidos débiles 0,1 M con base fuerte 0,1 M. Los pKa:

(a) 1, (b) 3, (c) 5, (d) 7, (e) 9 y (f) 11

Mientras más débil es el ácido que se titula, menos cuantitativa es la reacción y la valoración pierde exactitud

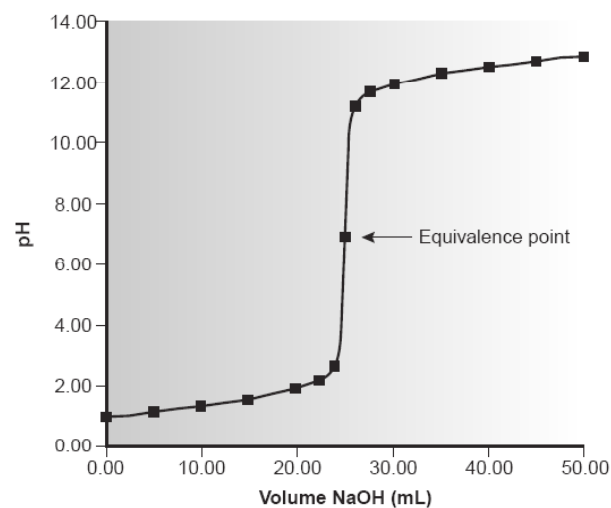
VALORACIONES CONSECUTIVAS (DOS ÁCIDOS, ÁCIDOS POLIPRÓPTICOS, POLIBASES)

a) Valoración de dos ácidos fuertes

- * Disociación total en un medio acuoso
- * Indistinguibles como fuente de H^+
- * Se pueden diferenciar sólo en solventes no acuosos

Ejemplo: 25 mL de HCl 0,1 M y $HClO_4$ 0,1 M, valorados con NaOH 0,2 M

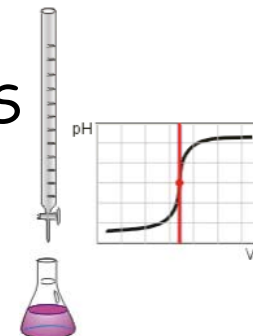
25 mL de $H^+ = 0,2 M$



VALORACIONES CONSECUTIVAS (DOS ÁCIDOS, ÁCIDOS POLIPRÓPTICOS, POLIBASES)

b) Valoración de dos ácidos débiles

- * Disociación parcial
- * Se pueden diferenciar si su fuerza ácida es lo suficientemente diferente

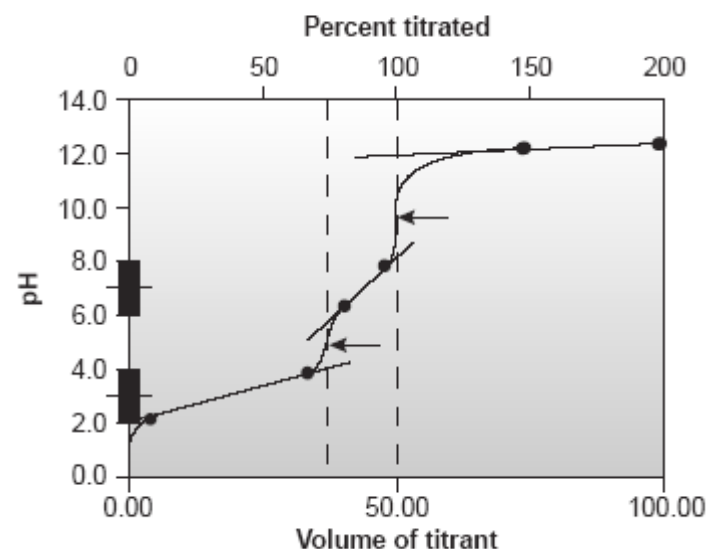


$$1) \text{pK}_a \text{ HA} - \text{pK}_a \text{ HB} \geq 4$$

$$2) \text{pK}_a \text{ HA} \leq 8$$

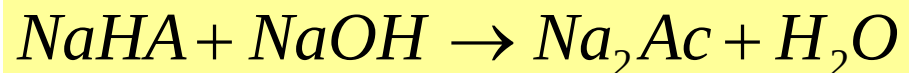
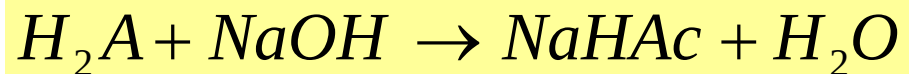
Primero reacciona el ácido más fuerte y en seguida el más débil.

(b) 50.00 mL of a mixture of weak acids consisting of 0.075 M HA ($\text{pK}_{a,\text{HA}} = 3$) and 0.025 M HB ($\text{pK}_{a,\text{HB}} = 7$) with 0.100 M strong base. The points used to sketch the titration curves are indicated by the dots (*). Equivalence points are indicated by the arrows.



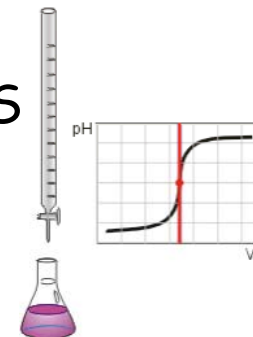
VALORACIONES CONSECUTIVAS (DOS ÁCIDOS, ÁCIDOS POLIPRÓPTICOS, POLIBASES)

c) Valoración de ácidos di-próticos



* Disociación parcial

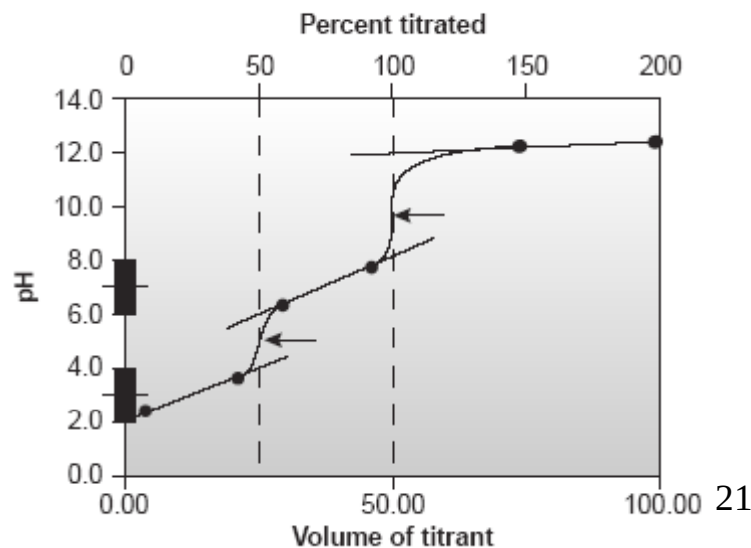
* Se pueden diferenciar las reacciones si los valores de pKa son suficientemente diferentes



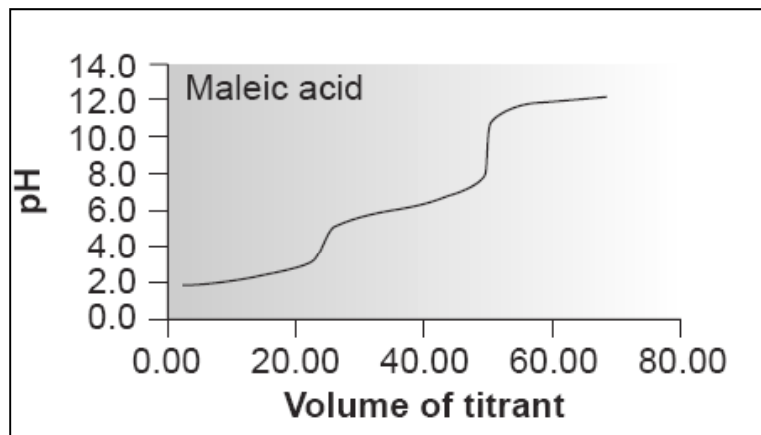
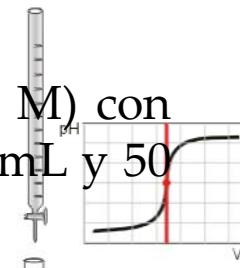
$$1) pK_{a2} - pK_{a1} \geq 4$$

$$2) pK_{a2} \leq 8$$

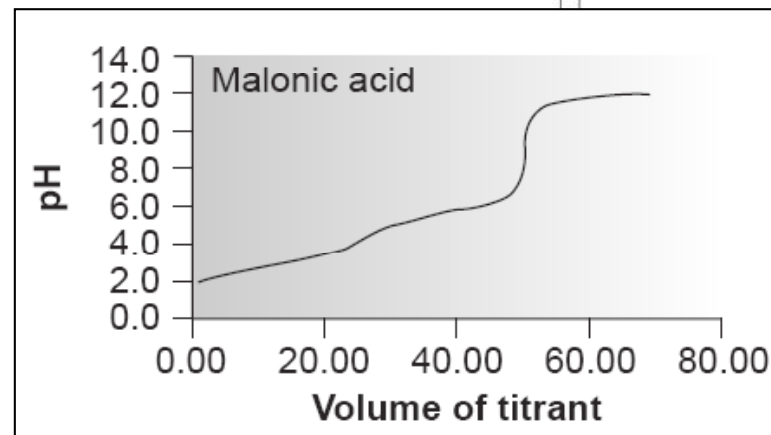
Sketches of titration curves for (a) 50.00 mL of 0.0500 M diprotic weak acid ($pK_{a1} = 3$, $pK_{a2} = 7$) with 0.100 M strong base; and



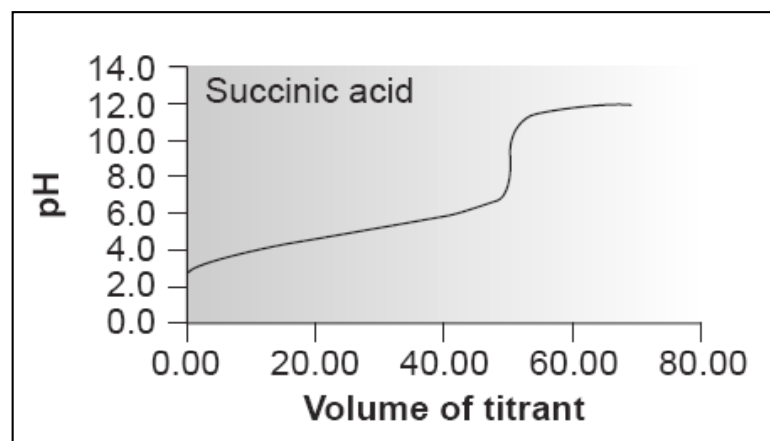
Ejemplos de valoración de **ácidos débiles di-próticos** (50 mL 0,05 M) con base fuerte (0,1 M). Primer y segundo puntos equivalencia para 25 mL y 50 mL de base



$pK_{a1} = 1,91$
 $pK_{a2} = 6,33$
 $\Delta pK_a = 4,42$

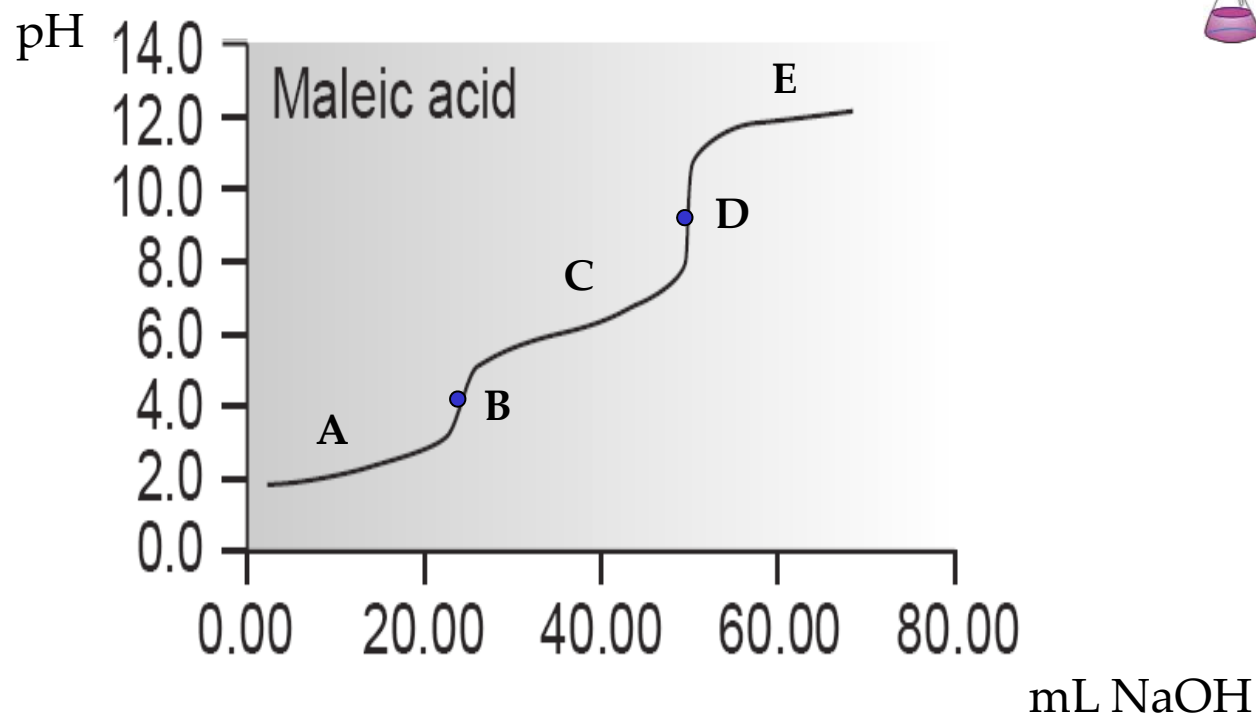
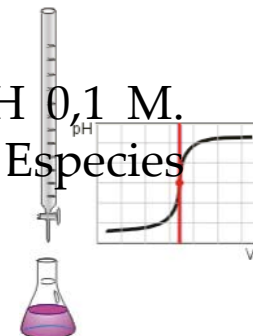


$pK_{a1} = 2,85$
 $pK_{a2} = 5,70$
 $\Delta pK_a = 2,85$



$pK_{a1} = 4,21$
 $pK_{a2} = 5,64$
 $\Delta pK_a = 1,43$

Ejemplos valoración de ácido maleico (50 mL 0,05 M) con NaOH 0,1 M. Primer y segundo puntos equivalencia para 25 mL y 50 mL de base. Especies que determinan el valor del pH



pH inicial, disociación de H_2A

A) Buffer HA^- / H_2A

B) 1er punto equivalencia, anfótero HA^-

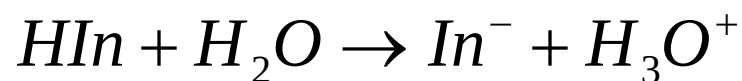
C) Buffer A^{2-} / HA^-

D) 2do punto equivalencia, hidrólisis base débil A^{2-}

E) Base fuerte en exceso

INDICADORES DE TÉRMINO DE REACCIÓN ÁCIDO-BASE

Ácidos débiles que presentan diferentes colores en su forma ácida y básica



$$K_a = \frac{[In^-][H_3O^+]}{[HIn]}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[In^-]}{[HIn]}$$

In^- color A (ej azul)

HIn color B (ej. amarillo)

$$pH = pK_a + \log \frac{1}{10} = pK_a - 1$$

Si $[HIn] = 10 [In^-]$ predomina amarillo

$$pH = pK_a + \log \frac{10}{1} = pK_a + 1$$

Si $[In] = 10 [HIn]$ predomina azul

Diagrama donde se muestra el intervalo de pH sobre el cual un indicador ácido base típico cambia de color

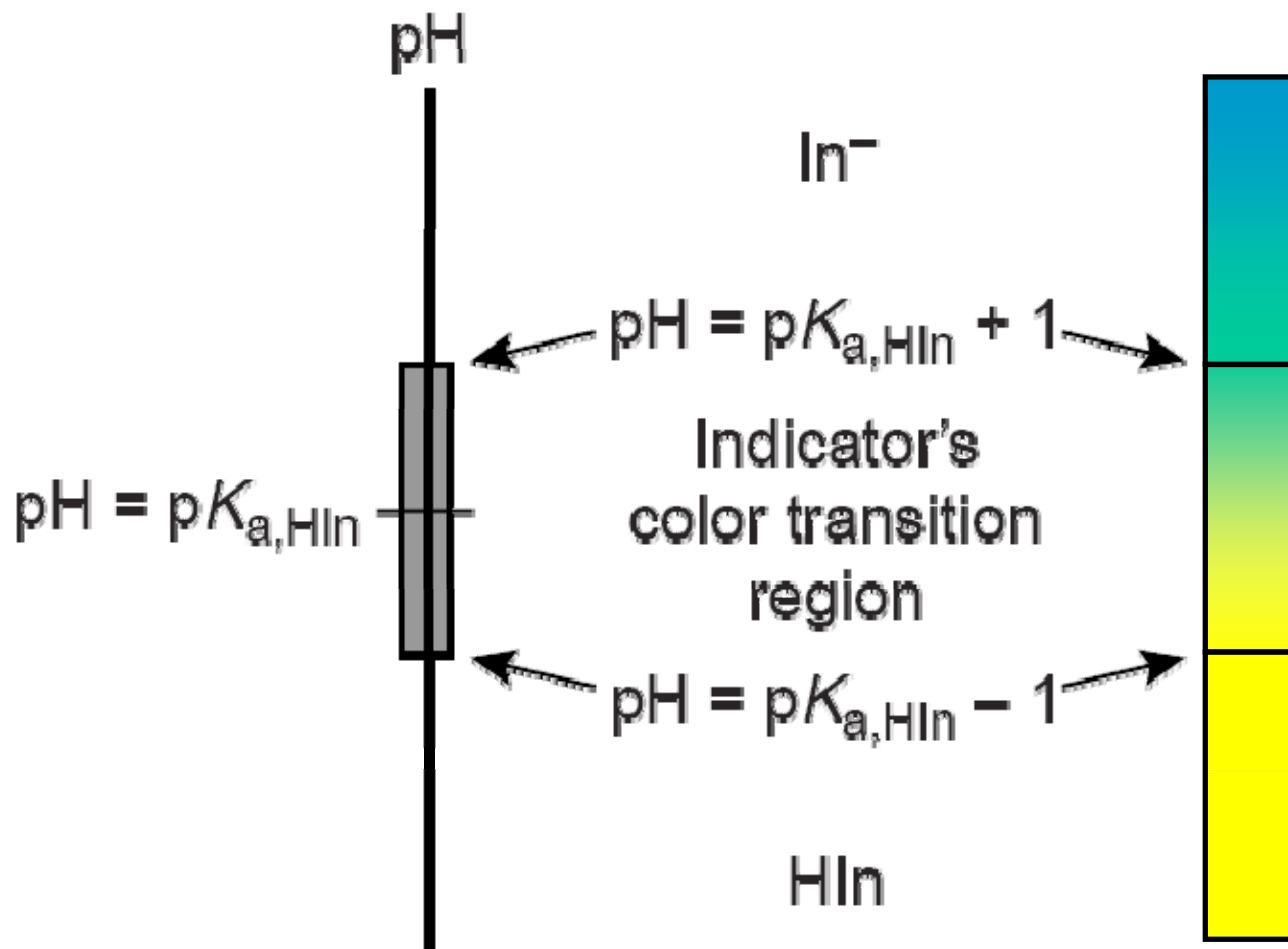
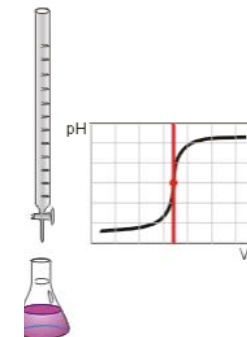


Table 9.4 Properties of Selected Indicators, Mixed Indicators, and Screened Indicators for Acid–Base Titrations

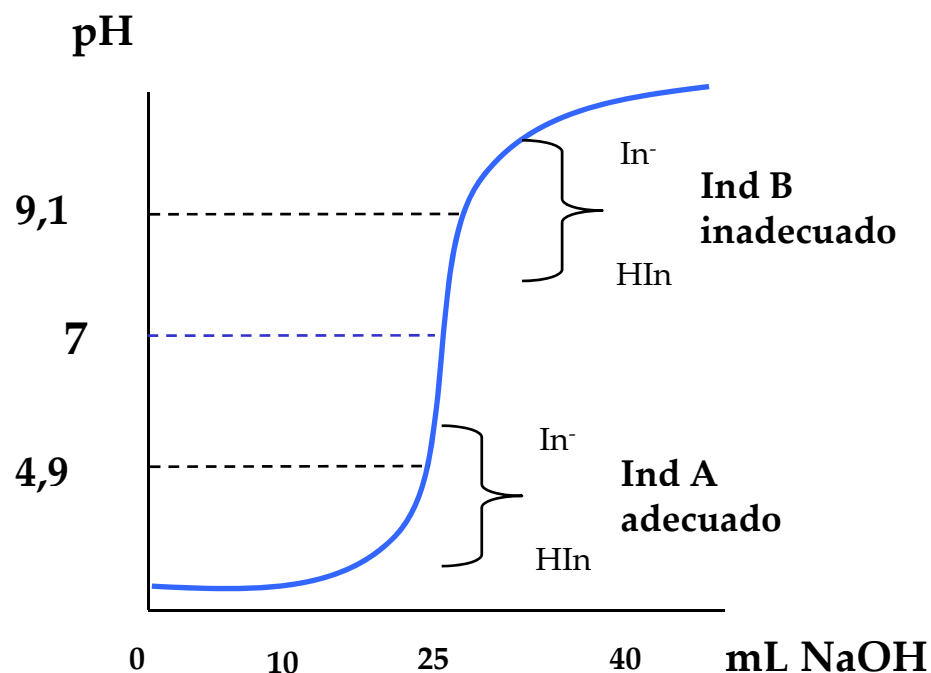
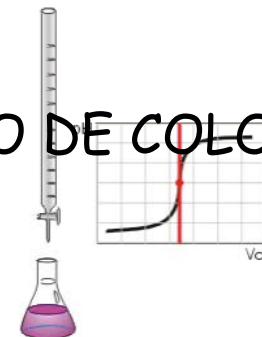
Indicator	Acid Color	Base Color	pH Range	pK _a
cresol red	red	yellow	0.2–1.8	—
thymol blue	red	yellow	1.2–2.8	1.7
bromophenol blue	yellow	blue	3.0–4.6	4.1
methyl orange	red	orange	3.1–4.4	3.7
Congo red	blue	red	3.0–5.0	—
bromocresol green	yellow	blue	3.8–5.4	4.7
methyl red	red	yellow	4.2–6.3	5.0
bromocresol purple	yellow	purple	5.2–6.8	6.1
litmus	red	blue	5.0–8.0	—
bromothymol blue	yellow	blue	6.0–7.6	7.1
phenol red	yellow	red	6.8–8.4	7.8
cresol red	yellow	red	7.2–8.8	8.2
thymol blue	yellow	blue	8.0–9.6	8.9
phenolphthalein	colorless	red	8.3–10.0	9.6
alizarin yellow R	yellow	orange/red	10.1–12.0	—

Mixed Indicator	Acid Color	Base Color	pH Range
bromocresol green and methyl orange	orange	blue-green	3.5–4.3
bromocresol green and chlorophenol red	yellow-green	blue-violet	5.4–6.2
bromothymol blue and phenol red	yellow	violet	7.2–7.6

Screened Indicator	Acid Color	Base Color	pH Range
dimethyl yellow and methylene blue	blue-violet	green	3.2–3.4
methyl red and methylene blue	red-violet	green	5.2–5.6
neutral red and methylene blue	violet-blue	green	6.8–7.3



ELECCIÓN DE LOS INDICADORES (INTERVALO DEL CAMBIO DE COLOR)



➤ Que el extremo del intervalo de transición de color del indicador se encuentre dentro del intervalo de pH que contiene al punto de equivalencia.

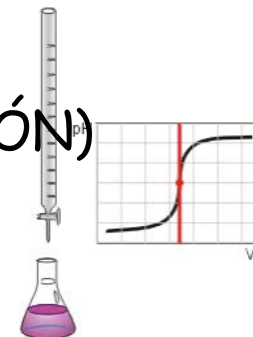
➤ Que el extremo del intervalo de transición de color del indicador esté lo más cercano posible al punto de equivalencia

Ejemplo: valoración de 25 mL HCl 0,1 M con NaOH 0,1 M

Indicadores

- verde bromo cresol (pH 3,8 – 5,4)
- azul de timol (pH 8,0 – 9,6)
- azul bromoxilenol (pH 5,7 – 7,5) ✓

ELECCIÓN DE LOS INDICADORES (ERROR DE VALORACIÓN)



Error {

Por defecto $\rightarrow$ antes equiv $\rightarrow$	$\%E = (1 - X) 100$
Por exceso $\rightarrow$ después equiv $\rightarrow$	$\%E = (X - 1) 100$

Ejemplo: calcular porcentaje de error cometido al valorar 25 mL de NaHCO_3 0,1 M con HCl 0,1 M usando anaranjado de metilo como indicador; y el error cometido al valorarlo con NaOH 0,1 M usando timolftaleína como indicador.

Indicador	pH Intervalo de cambio
AM	3,1 (rojo) – 4,4 (naranja-amarillo)
TMF	9,3 (incolora) – 10,5 (azul)

a) 25 mL de NaHCO_3 con HCl 0,1 M

pH punto equivalencia

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (6) - \frac{1}{2} \log (25 \times 0,1)/50 = 3,65$$

pH punto final AM (naranja) = 3,1

Error por exceso $\rightarrow (X - 1) 100$

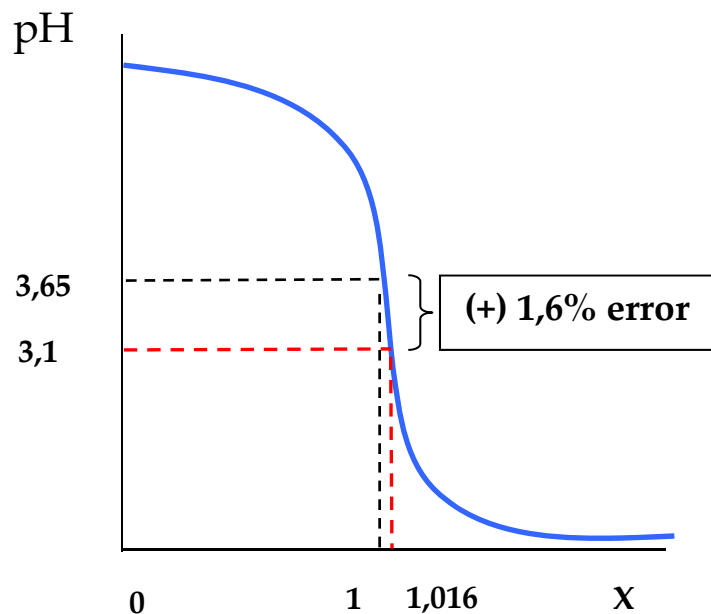
Zona exceso de HCl , $\text{pH} = -\log C^*(X-1)$

$$3,1 = -\log (25 \times 0,1/50)(X-1)$$

$$(X-1) = (10^{-3,1})/0,05$$

$$(X-1) = 0,0158$$

$$\text{E}\% = 0,0158 \times 100 = 1,6\% (+)$$



b) 25 mL de NaHCO_3 con NaOH 0,1 M

pH punto equivalencia

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (10) + \frac{1}{2} \log (25 \times 0,1)/50 = 11,3$$

pH punto final TMF (azul) = 10,5

Error por defecto $\rightarrow (1 - X) 100$

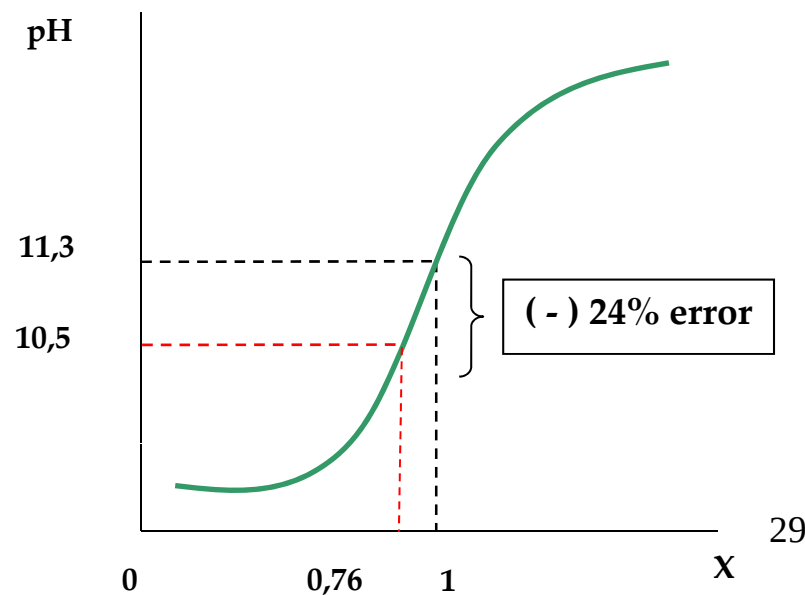
Zona buffer $\text{CO}_3^{2-} / \text{HCO}_3^-$ $\text{pH} = 10 + \log X/(1-X)$

$$10,5 = 10 + \log X/(1-X)$$

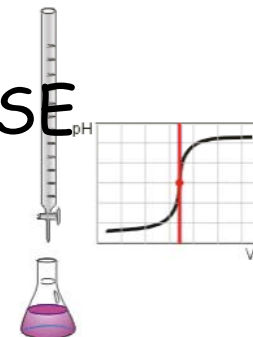
$$10^{0,5} = X/(1-X)$$

$$X = 0,76 ; (1-X) = 0,24$$

$$\text{E}\% = 0,24 \times 100 = 24\% (-)$$



APLICACIONES DE LA VOLUMETRÍA ÁCIDO-BASE

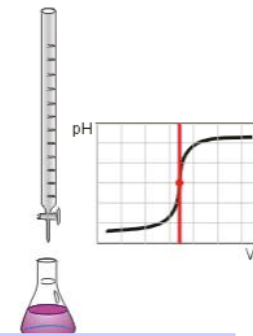


a) Análisis cuantitativo en muestras inorgánicas

- * Determinación del contenido de Na_2CO_3 con HCl patrón
- * Determinación del contenido de H_3PO_4 ó H_3AsO_4 con NaOH patrón
- * Determinación de alcalinidad total en aguas residuales (OH^- , HCO_3^- , CO_3^{2-})

- * Determinación de ácidos y bases débiles por volumetría indirecta por retroceso (HBO_2 + exc NaOH ; NH_4^+ + exc NaOH)
- * Determinación de NO_3^- con HCl previa conversión a NH_3 con Al y destilación

b) Análisis cuantitativo en muestras orgánicas



* Análisis de moléculas con grupos funcionales que tienen propiedades ácidas o básicas (-COOH ; -SO₃H, etc) (compuestos de uso farmacéutico)

* Determinación del contenido de N, S, C, Cl, F en muestras orgánicas

Se requiere pre-tratamiento de las muestras y conversión de los elementos de interés

Table 9.9 Selected Elemental Analyses Based on Acid–Base Titrimetry

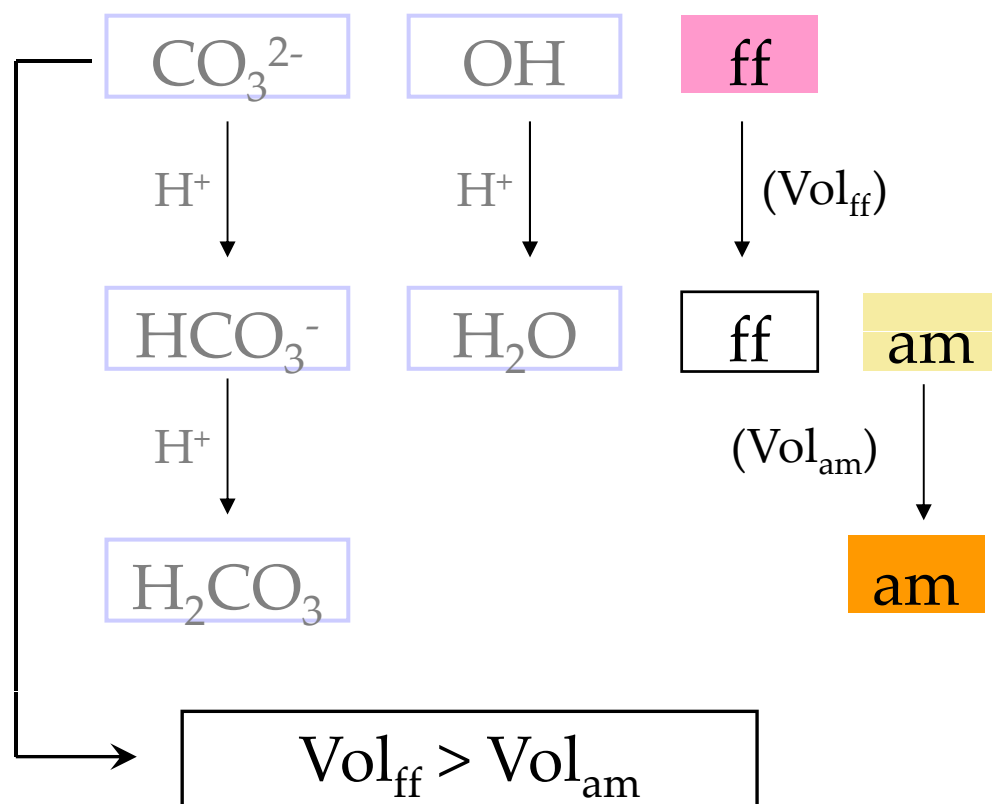
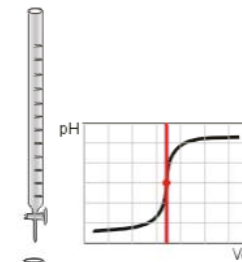
Element	Liberated as	Reaction Producing Acid or Base to Be Titrated ^a	Titration
N	NH ₃ (g)	NH ₃ (g) + H ₃ O ⁺ (aq) → NH ₄ ⁺ (aq) + H ₂ O(l)	excess H ₃ O ⁺ with strong base
S	SO ₂ (g)	SO ₂ (g) + H ₂ O ₂ (aq) → H ₂ SO ₄ (aq)	H ₂ SO ₄ with strong base
C	CO ₂ (g)	CO ₂ (g) + Ba(OH) ₂ (aq) → BaCO ₃ (s) + H ₂ O(l)	excess Ba(OH) ₂ with strong acid
Cl	HCl(g)	HCl(g) + H ₂ O(l) → H ₃ O ⁺ (aq) + Cl ⁻ (aq)	H ₃ O ⁺ with strong base
F	SiF ₄ (g)	3SiF ₄ (g) + 2H ₂ O(l) → 2H ₂ SiF ₆ (aq) + SiO ₂ (s)	H ₂ SiF ₆ with strong base

^aThe acid or base that is eventually titrated is indicated in **bold**.

c) Análisis cualitativo

c.1) Análisis de la mezcla $\text{CO}_3^{2-} / \text{OH}^-$

Basada en valoración con HCl usando dos indicadores (fenolftaleína (ff) y anaranjado de metilo (am)) en una o dos porciones (alícuota) de muestra.



Determinación CO_3^{2-} :

$$\text{Vol}_{\text{am}} \times [\text{HCl}] = \text{equiv } \text{CO}_3^{2-}$$

(peso equiv = PM)

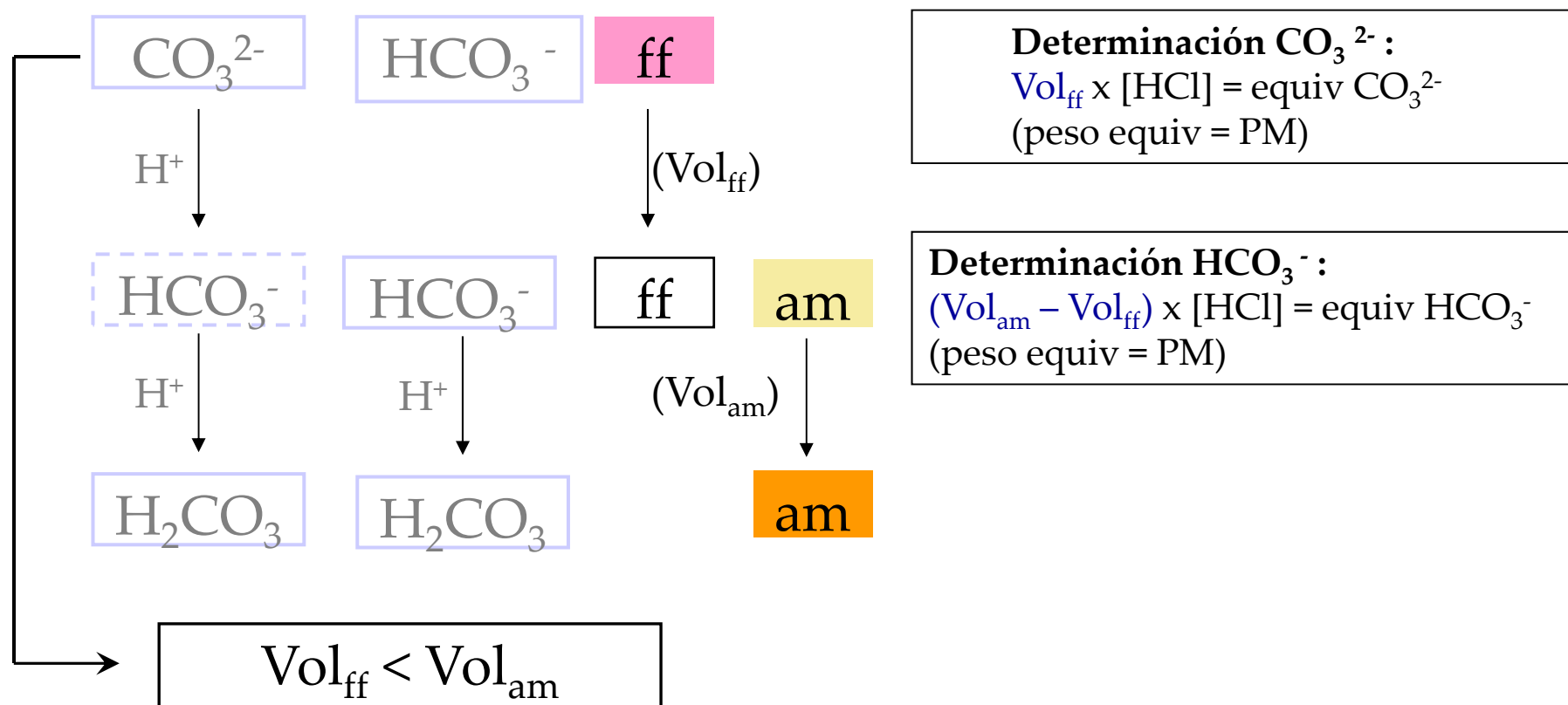
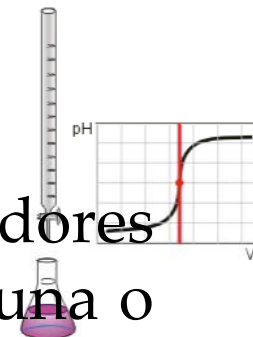
Determinación OH^- :

$$(\text{Vol}_{\text{ff}} - \text{Vol}_{\text{am}}) \times [\text{HCl}] = \text{equiv } \text{OH}^-$$

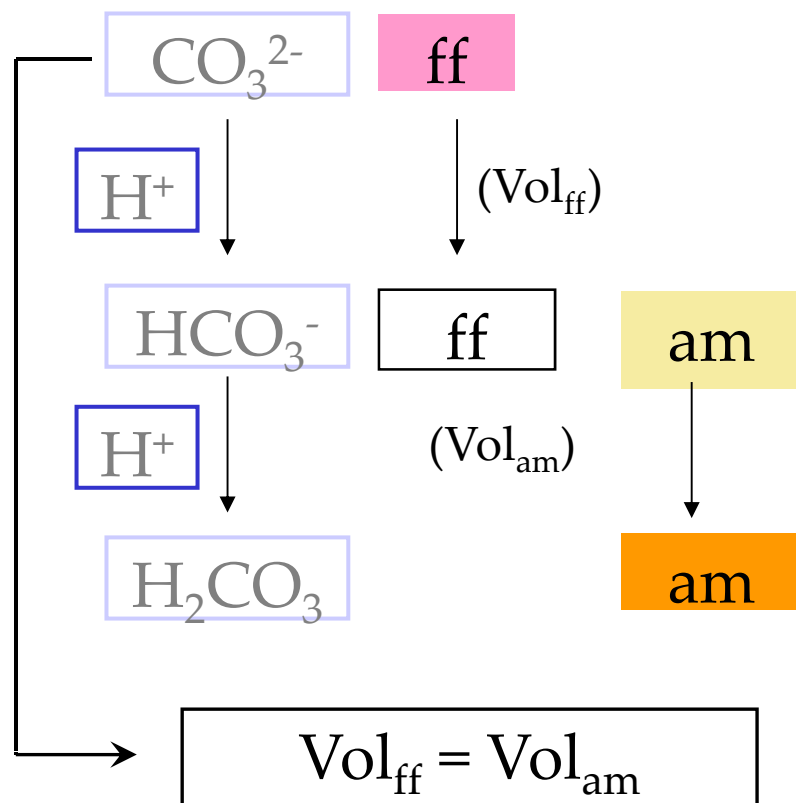
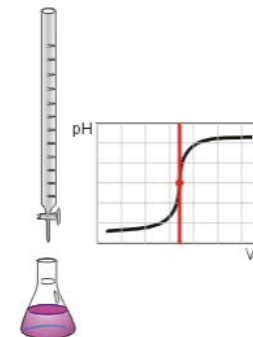
(peso equiv = PM)

c.2) Análisis de la mezcla $\text{CO}_3^{2-} / \text{HCO}_3^-$

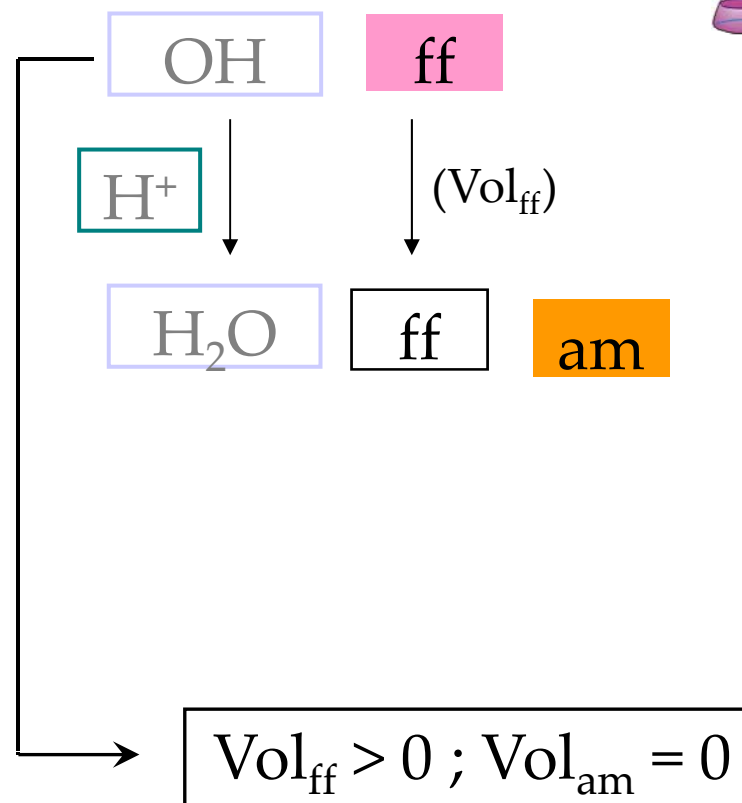
Basadas en valoración con HCl usando dos indicadores (fenolftaleína (ff) y anaranjado de metilo (am)) en una o dos porciones (alícuota) de muestra.



c.3) Especies individuales

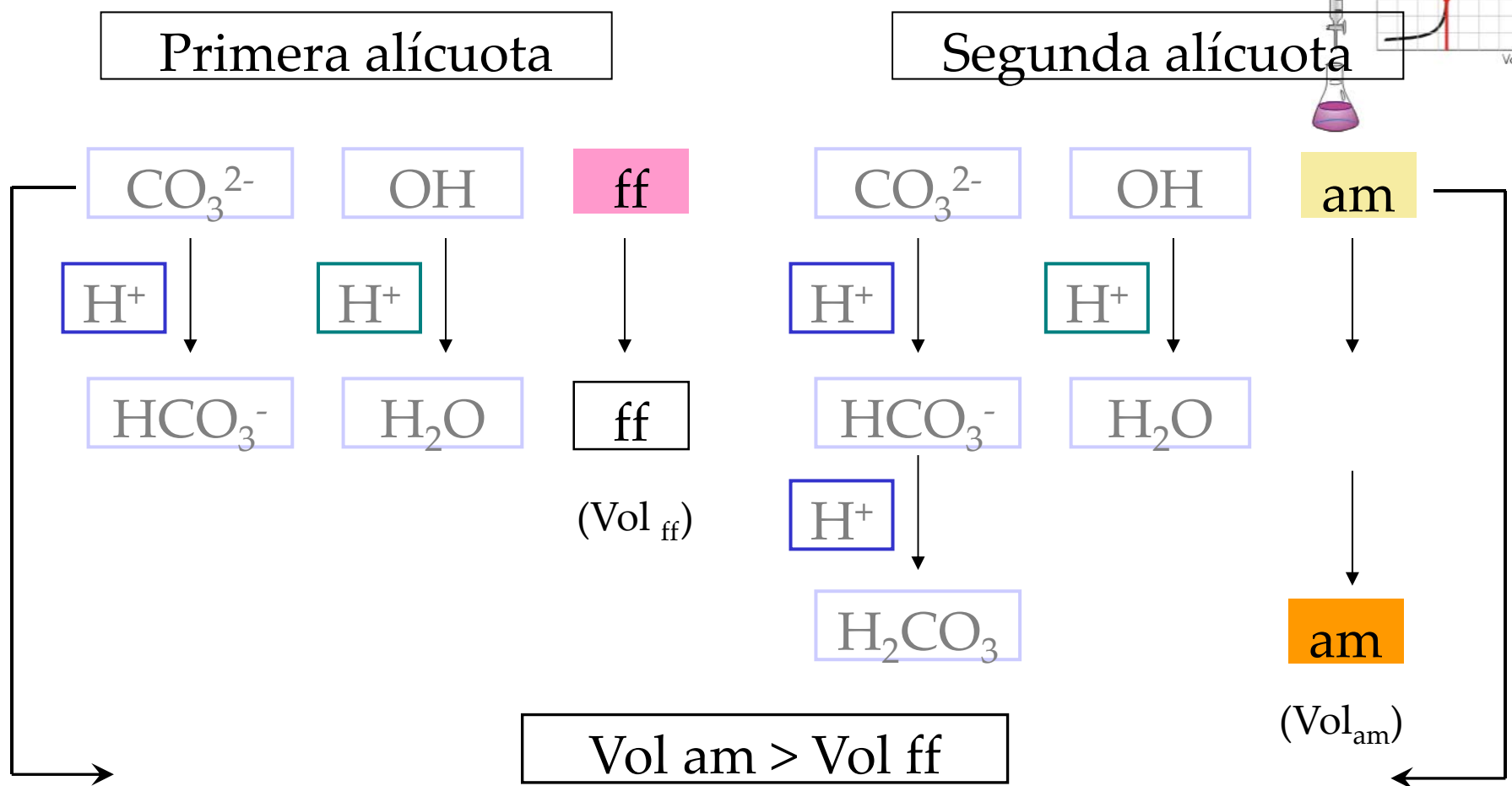


Determinación CO_3^{2-} :
 $\text{Vol}_{\text{ff}} \text{ ó } \text{Vol}_{\text{am}} \times [\text{HCl}] = \text{equiv } \text{CO}_3^{2-}$
 (peso equiv = PM)



Determinación OH^- :
 $\text{Vol}_{\text{ff}} \times [\text{HCl}] = \text{equiv } \text{OH}^-$
 (peso equiv = PM)

c.4) Análisis de la mezcla CO_3^{2-} / OH^- en dos alícuotas



Determinación CO_3^{2-} :

$$(\text{Vol}_{\text{am}} - \text{Vol}_{\text{ff}}) \times [\text{HCl}] = \text{equiv } \text{CO}_3^{2-}$$

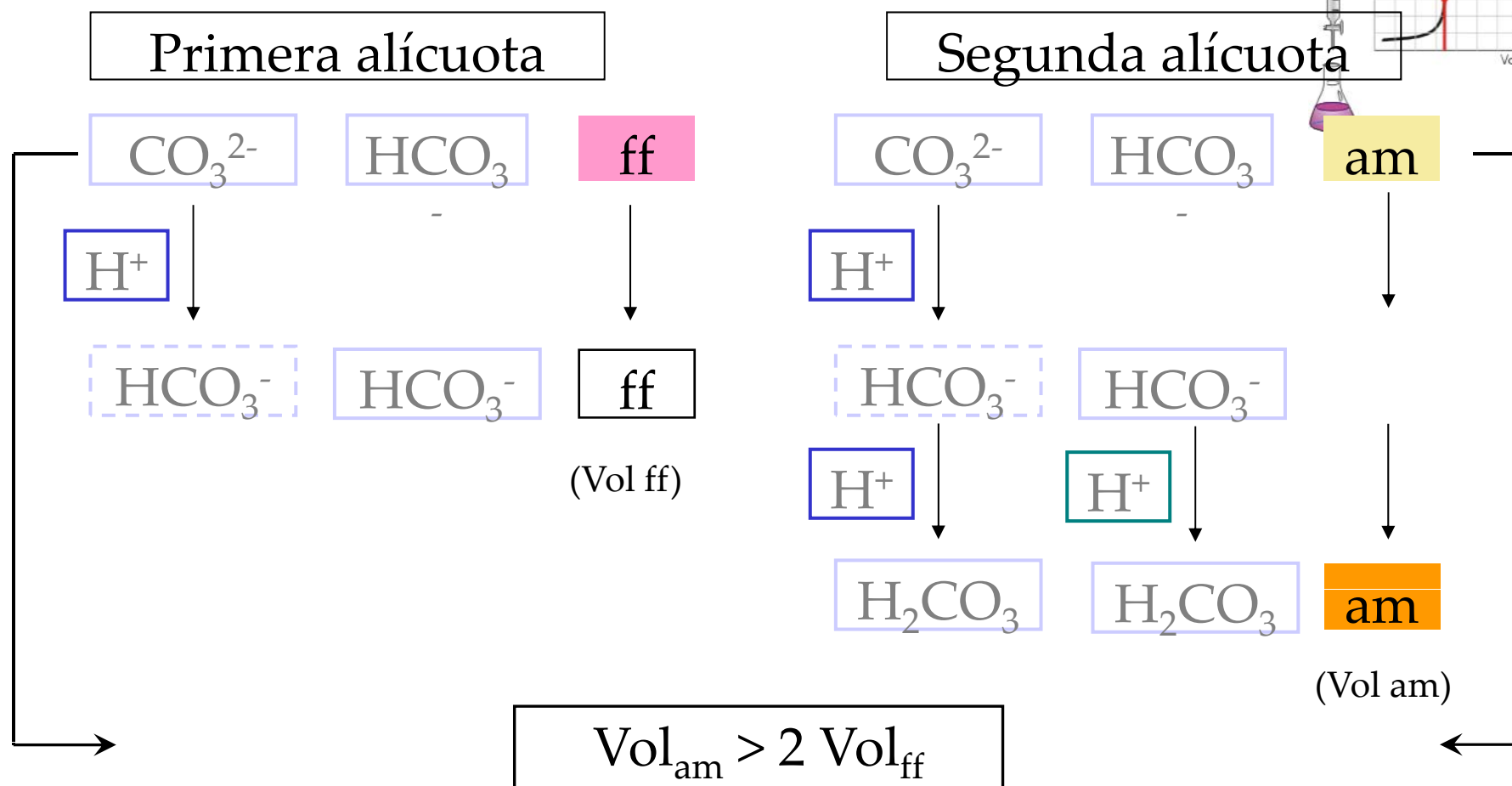
(peso equiv = PM)

Determinación OH^- :

$$(\text{Vol}_{\text{ff}} - \text{Vol}_{\text{dif}}) \times [\text{HCl}] = \text{equiv } \text{OH}^-$$

(peso equiv = PM)

c.5) Análisis de la mezcla CO_3^{2-} / HCO_3^- en dos alícuotas



Determinación CO_3^{2-} :

$$\text{Vol}_{\text{ff}} \times [\text{HCl}] = \text{equiv } \text{CO}_3^{2-}$$

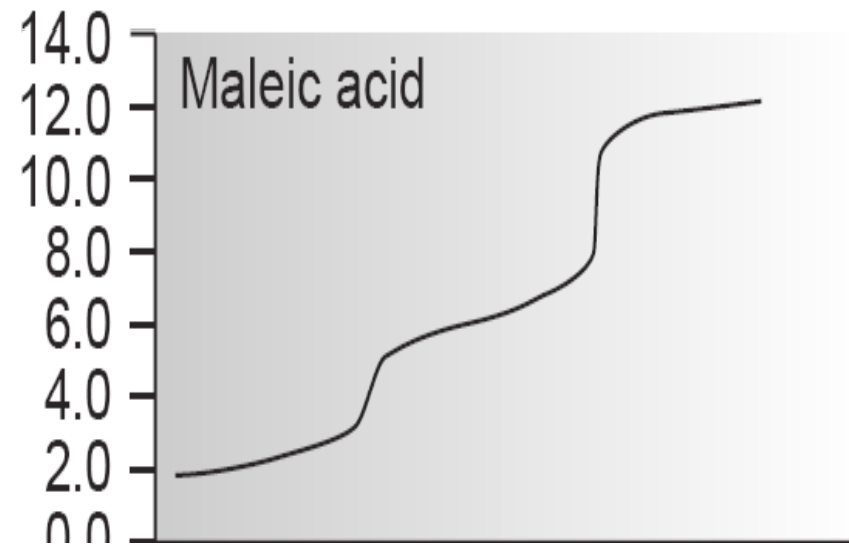
(peso equiv = PM)

Determinación HCO_3^- :

$$(\text{Vol}_{\text{am}} - 2 \text{Vol}_{\text{ff}}) \times [\text{HCl}] = \text{equiv } \text{HCO}_3^-$$

(peso equiv = PM)

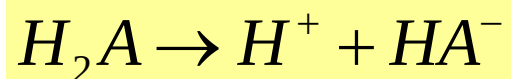
Expresión en términos de X y X' para reacciones sucesivas



$$X' = X - 1$$

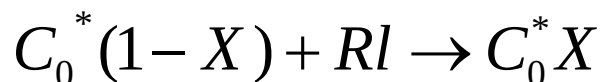
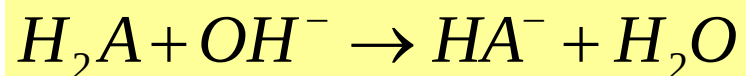
Desarrollar

a) pH inicial, $x = 0$



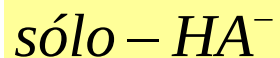
$$pH = -\log \sqrt{K_{a1}[H_2A]}$$

b) $x < 1$



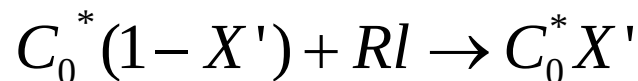
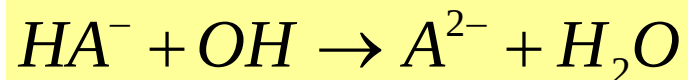
$$pH = pK_{a1} + \log \frac{X}{(1-X)}$$

c) 1er punto equiv. $x = 1$



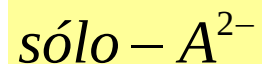
$$pH = \frac{pK_{a2} + pK_{a1}}{2}$$

d) $1 < X < 2$ ó $x' < 1$



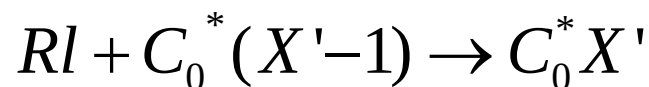
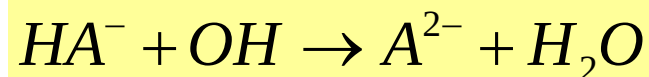
$$pH = pK_{a2} + \log \frac{X'}{(1-X')}$$

e) 2do punto equiv. $x = 2$; $x' = 1$



$$pH = 7 + \frac{1}{2} pK_{a2} + \frac{1}{2} \log C_0^*$$

f) $X > 2$ ó $X' > 1$



$$pH = 14 + \log C_0^*(X'-1)$$