

QUÍMICA ANALÍTICA I

Equilibrio de solubilidad

- 1- Condiciones que afectan equilibrio.**
- 2- Análisis volumétrico :
titulaciones por precipitación.**
- 3- Análisis gravimétrico.**

2019

Equilibrio heterogéneo



Reacción de precipitación



**Factores
generales**

Solubilidad

**Factores de
equilibrio (pH,
complejos y redox)**

Gravimetría

**Volumetría por
precipitación**

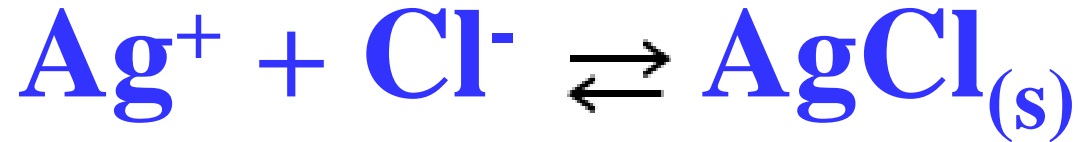
**Precipitación
fraccionada**

Fajans

**Volhard y
Volhard Charpentier**

Mohr

Solubilidad



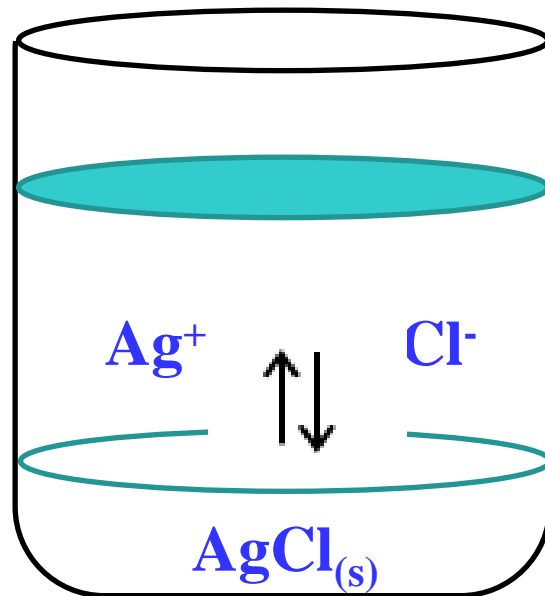
Reacción que puede ser usada en:
**volumetría, gravimetría y
separaciones.**

Solubilidad molar:

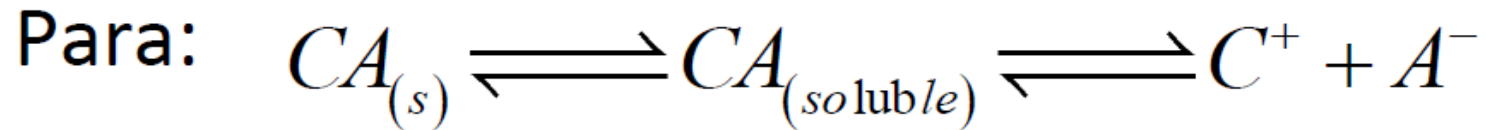
**Moles por litro de un soluto que se disuelven a una
dada temperatura, cuando dicho soluto está en
equilibrio con sus propios iones (solución
saturada).**

Solubilidad

Solubilidad molar: sólo cuando la sal está en equilibrio con sus propios iones



Solubilidad



$$k_{eq} = \frac{a_{C^+} \times a_{A^-}}{a_{CA=1}} = k_{ps}^0 \quad \text{Constante de solubilidad termodinámica}$$

$$k_{ps}^0 = a_{C^+} \times a_{A^-} = \underbrace{[C^+][A^-]}_{k_{ps}} \gamma_{C^+} \gamma_{A^-}$$

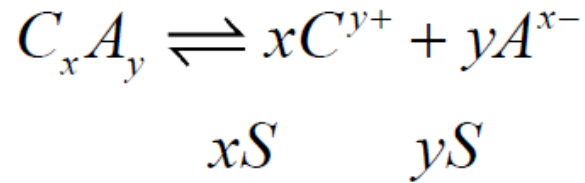
Solubilidad

Para soluciones diluidas casi ideales $\gamma \cong 1$

$$k_{ps}^0 = k_{ps} = [C^+][A^-] = S^2 \quad \longrightarrow \quad S = \sqrt{k_{ps}}$$

Solubilidad

- Genéricamente: para cualquier electrolito



$$k_{ps} = [C^{y+}]^x [A^{x-}]^y = (xS)^x (yS)^y$$

$$(xS)^x (yS)^y = x^x S^x y^y S^y$$

$$\frac{k_{ps}}{x^x y^y} = S^{x+y}$$



$$S = \sqrt[x+y]{\frac{k_{ps}}{x^x y^y}}$$

Expresión
general

Solubilidad



$$2S \qquad 3S$$

$$K_{ps} = (2S)^2 (3S)^3 = 108 S^5$$

$$S = \sqrt[5]{\frac{K_{ps}}{108}}$$

Solubilidad: factores que influyen

Generales

- Temperatura
- Disolvente
- Tiempo de precipitación y tamaño de partícula
- Polimorfismo
- Efecto homoiónico
- Efecto heteroiónico

Equilibrios

- Influencia pH
 - Sales de ácidos polipróticos
 - Hidróxidos antóteros (Al, Sb, Sn, Pb, Zn)
- Influencia Redox
- Influencia formación de complejos



Solubilidad: factores generales

- **Temperatura:**

En la disolución se ponen en juego 2 tipos de energías:

E_R :reticular, la necesaria para separar los iones de la red cristalina.

E_S : de solvatación, es la que se desprende cuando se solvatan los iones separados con las moléculas de disolvente.

En general $E_R > E_S$, entonces el proceso de solubilización “requerirá energía” y los electrolitos serán más solubles con el aumento de la temperatura.

Tanto la E_R y la E_S son mayores cuando MAS PEQUEÑO y DE CARGA MAS ELEVADA son los iones.

Solubilidad: factores generales

- **Disolvente:**

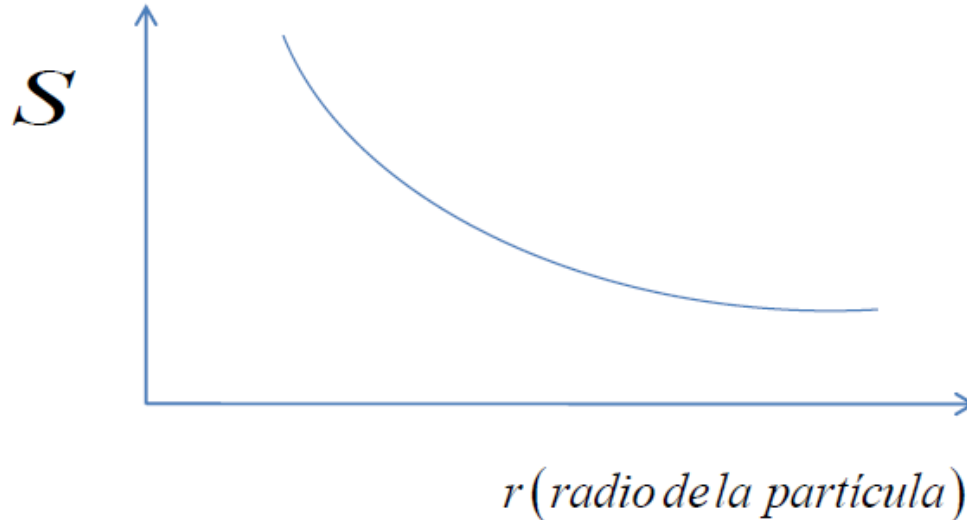
Los electrolitos son mas solubles en solventes “polares” que en los no polares. La naturaleza “bipolar” del agua hace que se produzcan iones “hidratados”. Por lo tanto, la adición de solventes orgánicos (ej. Etanol), se utiliza para disminuir la solubilidad de ciertos precipitados. Los disolventes orgánicos, tienen una D(cte dieléctrica) menor que el agua lo cual desfavorece el proceso de separación de cargas y por lo tanto la disolución de los electrolitos.

Conc. Etanol % v/v	0	20	40	60	70
Solubilidad PbSO ₄ mg L ⁻¹	45	6.3	0.77	0.30	0.09

Solubilidad: factores generales

- **Tiempo de precipitación y tamaño de partícula:**



Con el envejecimiento o maduración del precipitado, aumenta el radio (r) de la partícula y al aumentar el radio, disminuye la solubilidad.



Solubilidad: factores generales

- **Polimorfismo:**

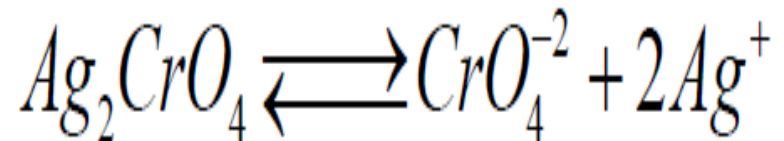
Cuando una sustancia química existe en 2 o más formas cristalinas o alotrópicas

NiS  forma α (inestable), soluble en ácidos diluidos cuando recién se ppta
CoS 

forma β (estable), precipita en medio alcalino y es insoluble en ácidos diluidos.

Solubilidad: factores generales

Efecto ion común u homoiónico: disminución de la solubilidad por agregado de exceso de catión o anión



S $2S$

Solución saturada

$$\left\{ \begin{array}{l} k_{ps} = S \times (2S)^2 = 4S^3 = 3.9 \times 10^{-12} \text{ M} \\ k_{ps} = 3.9 \times 10^{-12} = 4S^3 \longrightarrow S \cong 10^{-4} \longrightarrow ps = 4.0 \end{array} \right.$$

Solubilidad: factores generales

Efecto ion común u homoiónico: disminución de la solubilidad por agregado de exceso del **anión**

Agregando exceso de CrO_4^{2-} 10^{-1} y 10^{-3} M

$$k_{ps} = [\text{CrO}_4^{-2}][\text{Ag}^+]^2 = [\cancel{S} + [\text{CrO}_4^{-2}]_{exc}][2S]^2$$

$$S = \sqrt{\frac{k_{ps}}{4[\text{CrO}_4^{-2}]_{exc}}}$$

$$[\text{CrO}_4^{-2}] = 10^{-3} \Rightarrow S = 3.1 \times 10^{-5} \text{ M} \Rightarrow ps = 4.50$$

$$[\text{CrO}_4^{-2}] = 10^{-1} \Rightarrow S = 3.1 \times 10^{-6} \text{ M} \Rightarrow ps = 5.50$$

Solubilidad: factores generales

Efecto ion común: disminución de la solubilidad por agregado de exceso del **catión**

Agregando exceso de Ag^+ 10^{-1} y 10^{-3} M

$$k_{ps} = [CrO_4^{-2}][Ag^+]^2 = S \times \left[\cancel{2S} + [Ag^+]_{exc} \right]^2$$

$$S = \frac{k_{ps}}{[Ag^+]_{exc}^2}$$

$$[Ag^+] = 10^{-3}$$



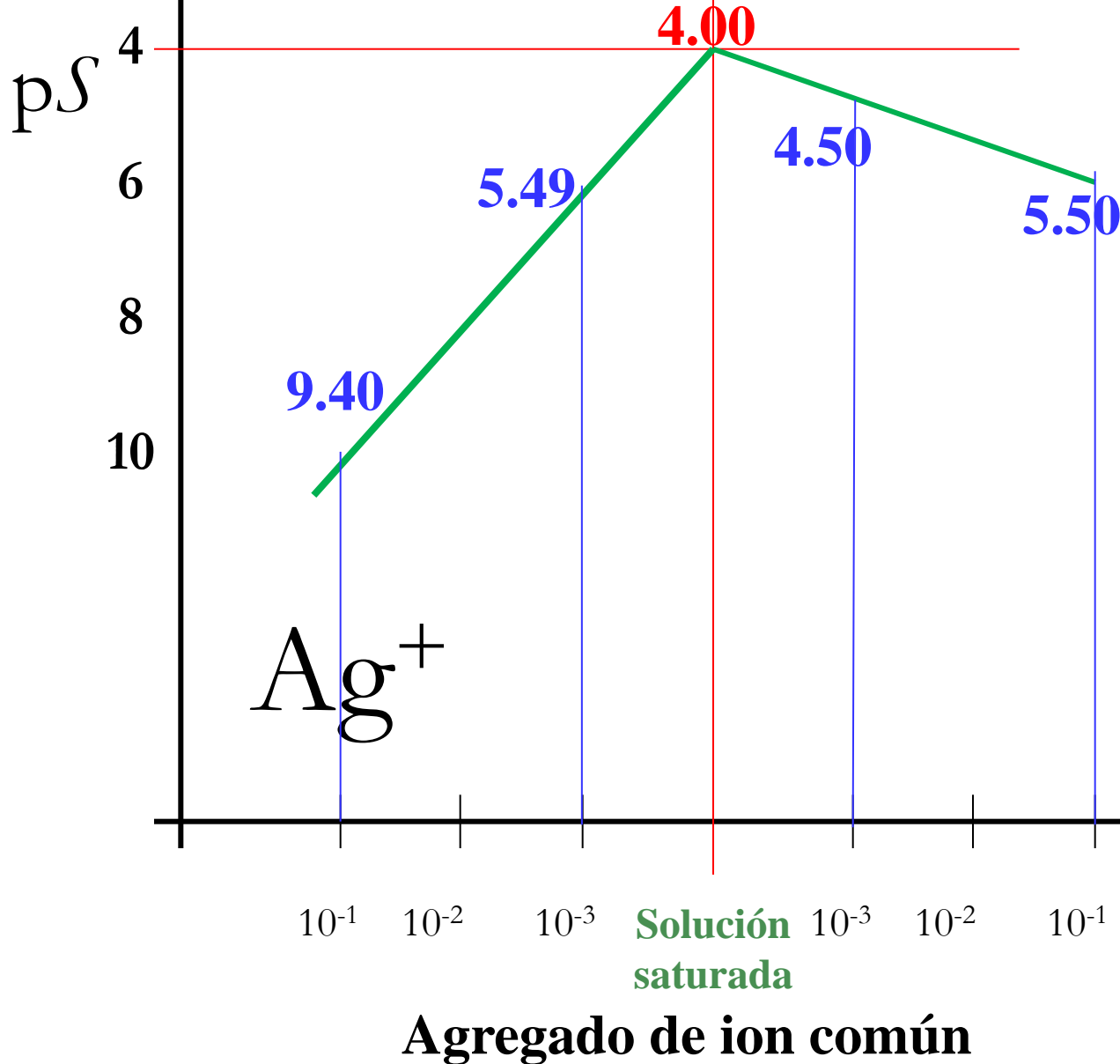
$$S = 3.9 \times 10^{-6} \text{ M} \dots pS = 5.40$$

$$[Ag^+] = 10^{-1}$$

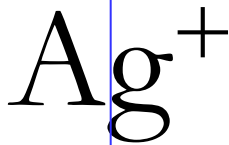


$$S = 3.9 \times 10^{-10} \text{ M} \dots pS = 9.40$$

Solubilidad: factores generales



Afecta más el agregado del ion de menor carga



Solubilidad: factores generales

Efecto ion no común o heteroiónico



$$k_{ps}^0 = a_{A^-} \times a_{C^+} = [A^-][C^+]\gamma_{A^-}\gamma_{C^+}$$

¿Qué pasa cuando las soluciones no son diluidas y nos alejamos de la idealidad?

Ahora $\gamma \neq 1$ o sea es menor de 1

Dejan de ser diluidas porque se agrega al medio otro ion diferente de los generados por la sal

Solubilidad: factores generales

Efecto ion no común o heteroiónico

Ahora $\gamma \neq 1$ o sea es menor de 1

De acuerdo a la ecuación de Debye-Hückel

1) $\log \gamma = -0.509 Z_i \sqrt{\mu}$ $\left\{ \begin{array}{l} Z_i \text{ carga del ión del electrolito poco soluble} \\ \mu \text{ fuerza iónica del medio} \end{array} \right.$

2) $\mu = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{concentración de cada ión. A los efectos} \\ \text{del cálculo se consideran los} \\ C_i \text{ heteroiónicos o no comunes por ser} \\ \text{significativamente más importantes en su} \\ \text{concentración con respecto a los iones} \\ \text{del electrolito "poco soluble"} \end{array} \right.$

¿Cuándo disminuye el valor de γ ?

De la ecuación 1)

$\downarrow \gamma$ { $\uparrow Z_i$ carga del ion del electrolito "poco soluble"
 $\uparrow \mu$ esta aumenta cuando $\uparrow C_i y Z_i$ del heteroión agregado

Resumiendo: se produce $\downarrow \gamma$ cuando

- ✓ Aumenta la carga del ion del electrolito "poco soluble"
- ✓ Aumenta la carga del heteroión agregado
- ✓ Aumenta concentración del heteroión.

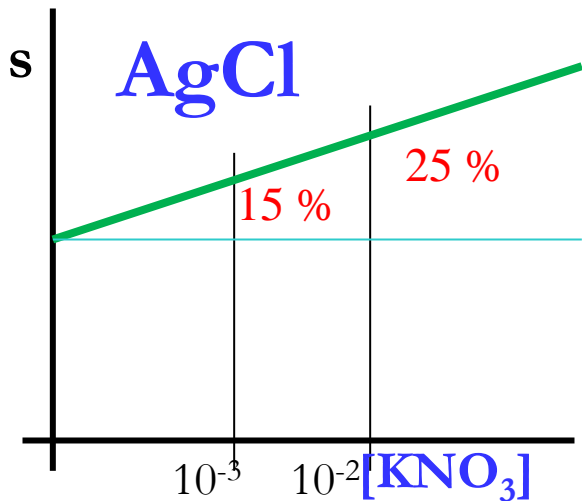
Siendo $k_{ps}^0 = [C^+][A^-]\gamma_{C^+}\gamma_{A^-}$ si $\downarrow \gamma$, siendo $k_{ps}^0 = cte$

Tendrá que $\uparrow [C^+]y[A^-]$ o sea la solubilidad $k_{ps}^0 = S^2\gamma_{C^+}\gamma_{A^-}$

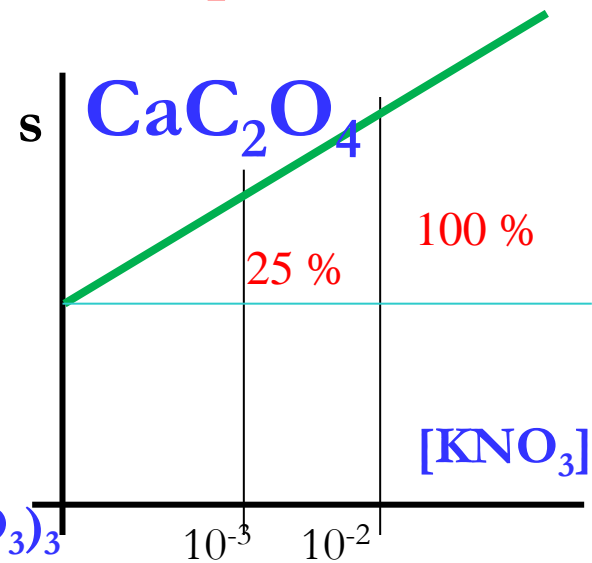
$$S = \sqrt{\frac{k_{ps}^0}{\gamma_{C^+}\gamma_{A^-}}}$$

Solubilidad: factores generales

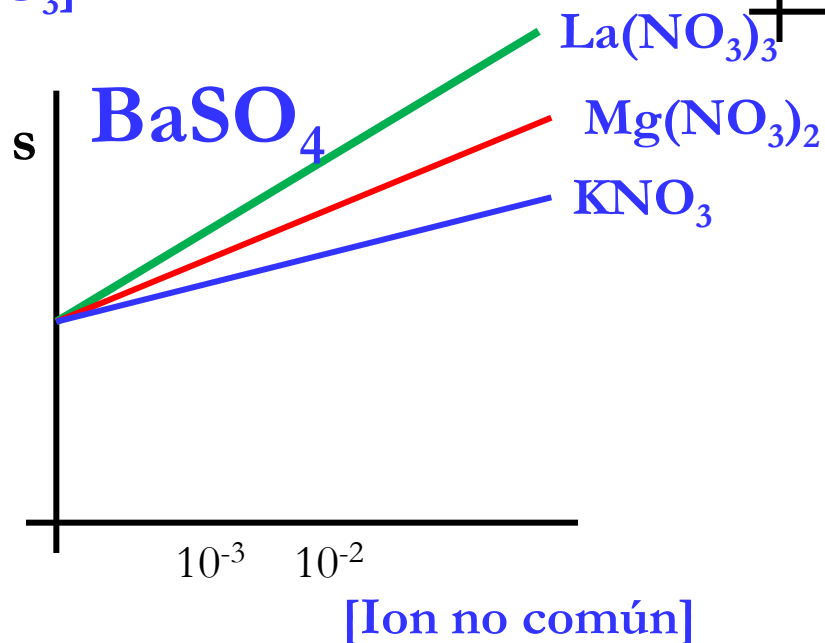
Aumenta concentración heteroión



Aumenta concentración heteroión y carga del ion poco soluble



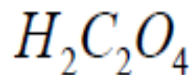
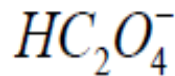
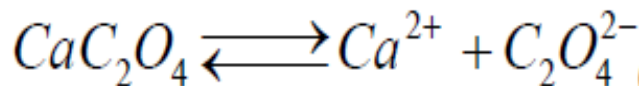
Aumenta carga heteroión



Solubilidad: factores de equilibrio

Influencia del pH del medio

a) Sales de ácidos polipróticos



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

$$S = C_{\text{ácido oxálico}}$$

$$k_{ps} = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}]$$

$$k_{a1} = \frac{[H^+][HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]}$$

$$k_{a2} = \frac{[H^+][C_2O_4^{2-}]}{[HC_2O_4^-]}$$

Solubilidad: factores de equilibrio

Influencia del pH del medio

$$S = C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = [C_2O_4^{2-}] \underbrace{\left(1 + \frac{[H^+]}{k_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{k_{a2}k_{a1}} \right)}_{\frac{1}{\alpha_{C_2O_4^{2-}}}}$$

$$\alpha_{C_2O_4^{2-}} = \frac{[C_2O_4^{2-}]}{C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}$$

$$C_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4]$$

$$K_{ps} = [Ca^{2+}] [C_2O_4^{2-}] = [Ca^{2+}] S \cdot \alpha_{C_2O_4^{2-}} = S^2 \cdot \alpha_{C_2O_4^{2-}}$$

$$S = \sqrt{\frac{k_{ps}}{\alpha_0}}$$

Cuando disminuye el pH $\rightarrow \uparrow [H^+] \rightarrow \uparrow \frac{1}{\alpha_0} \rightarrow \uparrow S$

Solubilidad: factores de equilibrio

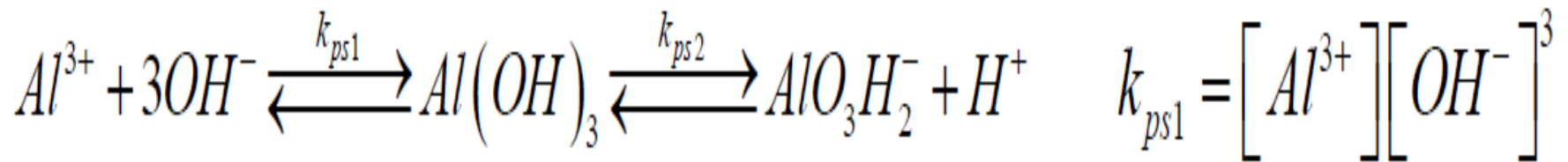
Influencia del pH del medio

¿Que pasa con el $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$?

$$S_c = \sqrt[5]{\frac{K_{ps}}{108 (\alpha_{\text{PO}_4^{3-}})^2}}$$

Solubilidad: factores de equilibrio

Hidróxidos anfóteros (Al, Sn, Sb, Pb, Zn)

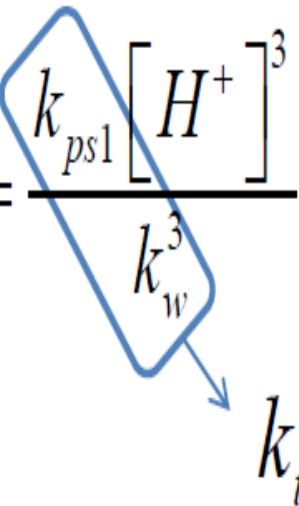



$$S = [Al^{3+}] + [AlO_3H_2^{-}] = \frac{k_{ps1}}{[OH^{-}]^3} + \frac{k_{ps2}}{[H^{+}]} \quad k_{ps2} = [AlO_3H_2^{-}][H^{+}]$$

Solubilidad: factores de equilibrio

Hidróxidos anfóteros (Al, Sn, Sb, Pb, Zn)

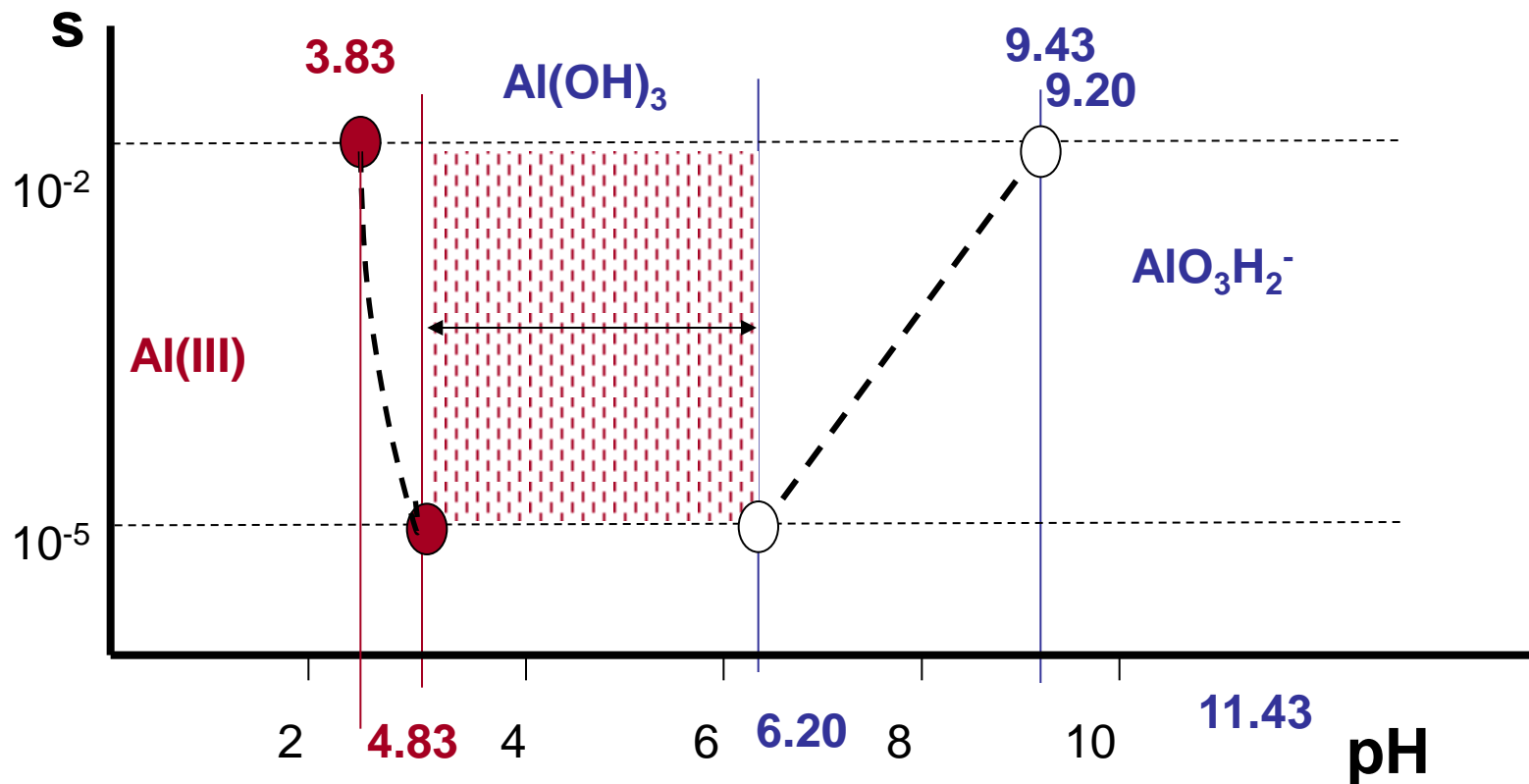
Multiplicando y dividiendo por $[H^+]^3$ el primer término

$$S = \frac{k_{ps1} [H^+]^3}{k_w^3} + \frac{k_{ps2}}{[H^+]}$$


$$S = k_t [H^+]^3 + \frac{k_{ps2}}{[H^+]}$$

$$S = \underbrace{k_t}_{10^{-3pH}} 10^{-3pH} + \underbrace{k_{ps2}}_{10^{pH}} 10^{pH}$$

Solubilidad: factores de equilibrio

Hidróxidos anfóteros (Al, Sn, Sb, Pb, Zn)



Solubilidad: factores de equilibrio

Efecto de reacciones Redox

Solución $Fe^{3+} = 10^{-2} M$ y necesitamos realizar una reacción a pH = 5.0

$$k_{ps Fe(OH)_3} = 6.31 \times 10^{-38} = [Fe^{3+}][OH^-]^3 \rightarrow [Fe^{3+}] = \frac{6.31 \times 10^{-38}}{(10^{-9})^3} = 6.31 \times 10^{-11} M$$

Totalmente precipitado

Solubilidad: factores de equilibrio

Efecto de reacciones Redox

Si se reduce el Fe^{3+} a Fe^{2+} , se tiene un nuevo
 $K_{ps} = 8 \times 10^{-16}$

Cuando se inició la precipitación de $[Fe^{2+}]$

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{k_{ps Fe(OH)_2}}{[Fe^{2+}]}} = \sqrt{\frac{8 \times 10^{-16}}{10^{-2}}} = 2.83 \times 10^{-7} \text{ M}$$

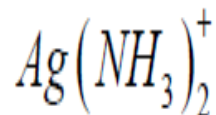
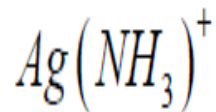
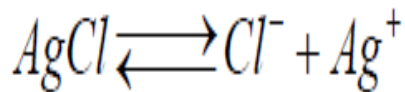
$$pOH = 6.55$$

$$pH = 7.45$$

No interferiría a pH = 5.0

Solubilidad: factores de equilibrio

Efecto de reacciones de formación de complejos



$$k_1 = \beta_1 = \frac{[Ag(NH_3)^+]}{[Ag^+][NH_3]}$$

$$\beta_2 = k_1 k_2$$

$$k_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag(NH_3)^+][NH_3]}$$

Solubilidad: factores de equilibrio

Efecto de reacciones de formación de complejos

$$\begin{aligned} S = [Cl^-] = [Ag^+] &= [Ag^+] + [Ag(NH_3)^+] + [Ag(NH_3)_2^+] \\ &= [Ag^+] \left(1 + \beta_1 [NH_3] + \beta_2 [NH_3]^2 \right) \\ &\quad \underbrace{\hspace{10em}}_{1/\alpha_{Ag}} \end{aligned}$$

$$\alpha_{Ag} = \frac{[Ag^+]}{C_{Ag^+}}$$

Solubilidad: factores de equilibrio

equilibrio

Efecto de reacciones de formación de complejos

$$K_{ps} = [Cl^-] [Ag^+] = [Cl^-] S \cdot \alpha_{Ag} = S \cdot S \cdot \alpha_{Ag}$$
$$K_{ps} = S^2 \cdot \alpha_{Ag}$$

$$S^2 = \frac{k_{ps AgCl}}{\alpha_{Ag}}$$



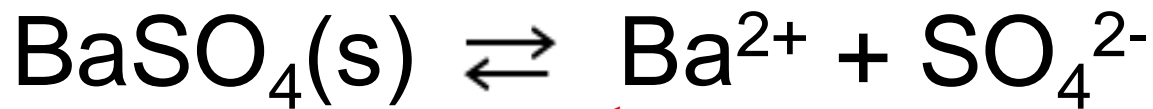
$$S = \sqrt{\frac{k_{ps AgCl}}{\alpha_{Ag}}}$$

Cuando $\uparrow [NH_3] \rightarrow \uparrow 1/\alpha_{Ag} \rightarrow \uparrow S$

Solubilidad: factores de equilibrio

Efecto de reacciones de formación de complejos

¿Que pasa con el BaSO_4 en un medio ácido y con agregado de EDTA?



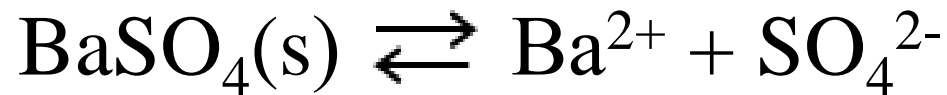
Efecto del complejante

Efecto del pH

$$Sc = \sqrt{\frac{Kps}{\alpha_{\text{SO}_4^{2-}} \alpha_{\text{Ba}}}}$$

Solubilidad: factores de equilibrio

Efecto de reacciones de formación de complejos con EDTA



$$S_c = [\text{Ba}^{2+}] + [\text{BaY}^{2-}]$$

$$K_f = \frac{[\text{BaY}^{2-}]}{[\text{Ba}^{2+}][\text{Y}']\alpha_{\text{Y}^{4-}}}$$

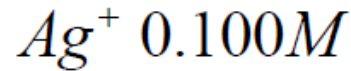
$$S_c = [\text{Ba}^{2+}] + [\text{Ba}^{2+}] K_f [\text{Y}']\alpha_{\text{Y}^{4-}} = [\text{Ba}^{2+}] \{1 + K_f [\text{Y}']\alpha_{\text{Y}^{4-}}\}$$

$$\alpha_{\text{Ba}^{2+}} = \frac{1}{\{1 + K_f [\text{Y}']\alpha_{\text{Y}^{4-}}\}}$$

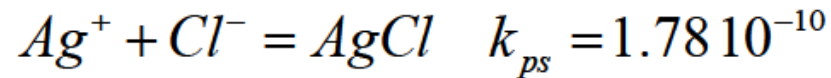
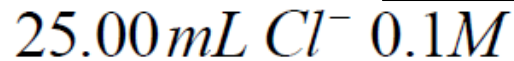
Despejando de la expresión de K_{ps} :

$$S_c = \sqrt[2]{\frac{K_{ps}}{\alpha_{\text{SO}_4} \alpha_{\text{Ba}}}}$$

Curvas de titulación



**Cuantitatividad:
 $K_{eq} > K_{min}$**



$$k_{eq} = \frac{1}{k_{ps AgCl}} = \frac{1}{[Ag^+][Cl^-]} = 5.62 \cdot 10^9$$

$$k_{min} = \frac{1}{\left[\frac{0.1 \times 0.1}{100}\right]^2} = 10^8$$

Curvas de titulación

Cálculo de pX^-

$$pCl^- = -\log [Cl^-]$$

Antes del punto de equivalencia:

$$[Cl^-] = [Cl^-]_{SR} + \frac{k_{ps AgCl}}{[Ag^+]_{redis}}$$

Se desprecia si $\frac{k_{ps AgCl}}{[Ag^+]_{redis}} \times 100 \leq 5\%$

Punto de equivalencia:

$$[Cl^-] = [Ag^+] = \sqrt{k_{ps AgCl}}$$

Curvas de titulación

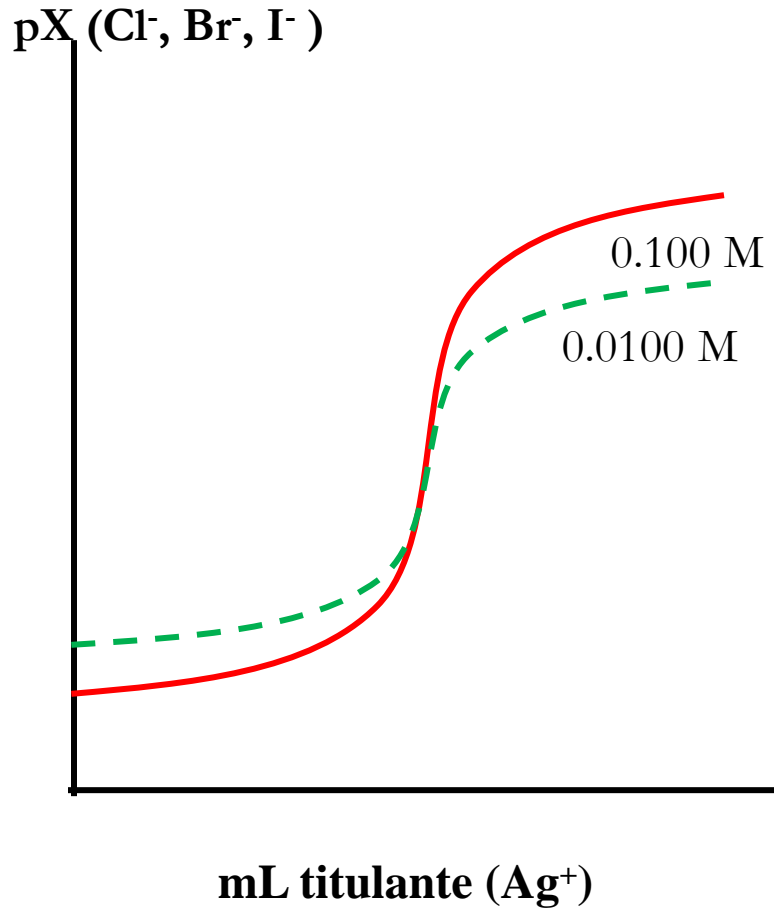
Después del punto de equivalencia:

$$[Cl^-] = \frac{k_{ps \text{ AgCl}}}{[Ag^+]_{exc} + [Ag^+]_{redis}} \quad \left. \vphantom{[Cl^-]} \right\} \text{ Se desprecia si } \frac{[Ag^+]_{redis} \times 100}{[Ag^+]_{exc}} \leq 5\%$$

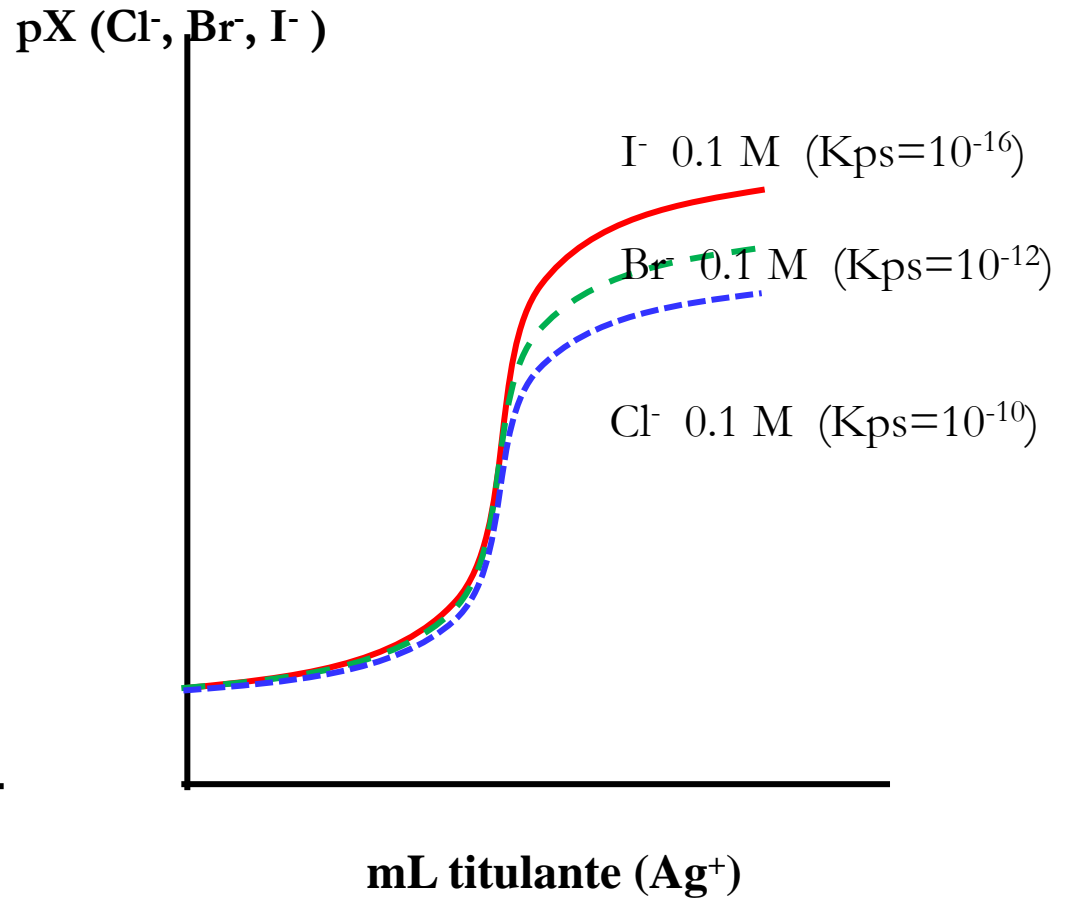
$$[Cl^-] = \frac{k_{ps \text{ AgCl}}}{[Ag^+]_{exc}}$$

Efectos en la forma de las curvas de titulación

Influencia de la concentración



Influencia de los K_{ps}



Métodos usados para detectar el punto final

Indicador interno

Mohr (precipitación fraccionada)

Volhard (formación complejo coloreado)

Fajans (“adsorción” del indicador en el precipitado)

Métodos potenciométricos: mediciones de potencial con un electrodo indicador de plata, sumergido en la solución del analito utilizando un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata.

Métodos amperométricos: se determina la corriente generada entre un par de microelectrodos de plata sumergidos en la solución del analito.

Detección del punto final con indicador interno

Método	Tipo de volumetría	Rvo titulante	Condiciones del medio (pH)	Indicador utilizado	Aplicaciones
Mohr	Directa	Ag ⁺	6.5-10.5	K ₂ CrO ₄ 5%	Cl ⁻ , Br ⁻ , CN ⁻
Volhard	Directa	SCN ⁻ (K ⁺ o NH ₄ ⁺)	0.8-2.3	Fe ³⁺ 10 ⁻² mol L ⁻¹ (Sulfato férrico amónico)	Valorar Ag ⁺
Volhard-Charpentier	Indirecta Agregado exc Ag ⁺	SCN ⁻ (K ⁺ o NH ₄ ⁺)	0.8-2.3	Fe ³⁺ 10 ⁻² mol L ⁻¹ (Sulfato férrico amónico)	Cl ⁻ , Br ⁻ , CN ⁻ , I ⁻ , aniones orgánicos
Fajans	Directa	Ag ⁺	Depende del indicador	Indicadores de adsorción (Ej: fluoresceinato)	Cl ⁻ , Br ⁻ , SCN ⁻ , I ⁻

Fenómeno producido en el punto final para cada método

Método de Mohr: Se produce una precipitación fraccionada. El primer exceso de Ag reacciona con cromato dando un precipitado rojizo

Método de Volhard y Volhard-Charpentier: Se produce un complejo rojo de FeSCN^{2+} visible a concentración aproximada de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$

Método de Fajans: Se produce la adsorción del indicador sobre la superficie del precipitado de AgCl en la forma de fluoresceinato de Ag (de color rojo), por ejemplo

Esquemas de titulación

Método de Mohr



Ag^+ 0.050M

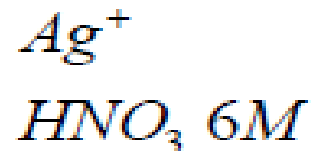
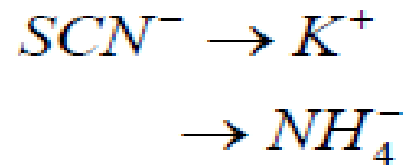
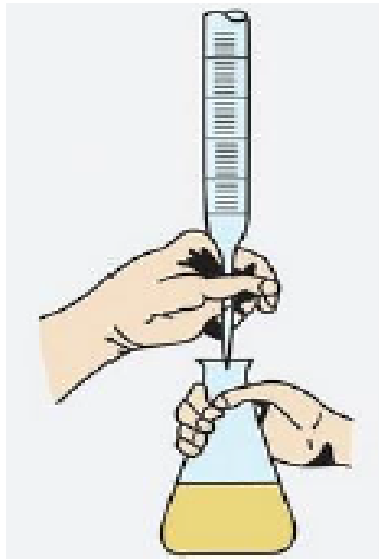
Cl^-

Ind : 1 mL K_2CrO_4 5%

pH = 6.5 – 10.5

Esquemas de titulación

Método de Volhard

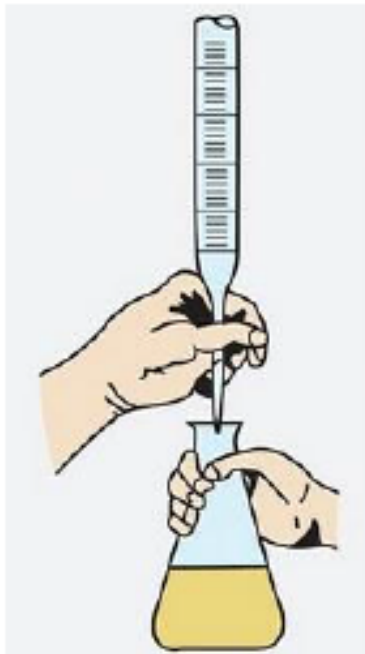


Ind : alumbre férrico ($[Fe^{3+}] \cong 10^{-2} M$)

pH = 0.8 – 2.3

Esquemas de titulación

Método de Volhard-Charpentier



SCN^-

X^-

CN^-

SCN^-

CNO^-

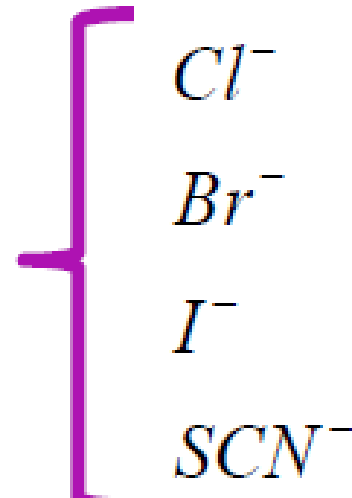
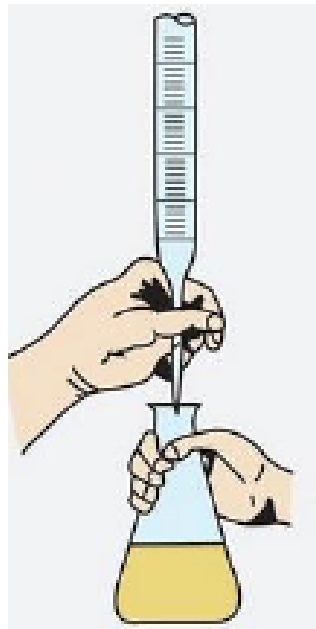
aniones orgánicos

Ag^+ (*exceso*)

pH = 0.8 – 2.3

Esquemas de titulación

Método de Fajans



pH: depende del indicador

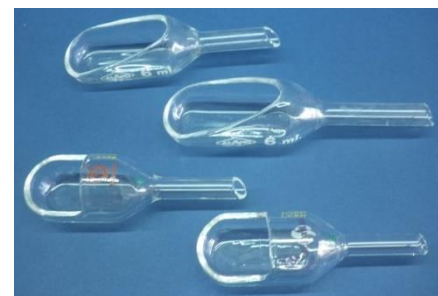
Análisis Gravimétrico



Análisis Gravimétrico

- Se basa en las medidas de masa.
- Requiere fundamentalmente dos medidas experimentales:

✓ **Peso de la muestra analizada.**



✓ **Peso del analito o de una sustancia de composición química conocida que contenga al analito.**



Clasificación

- **Métodos gravimétricos por volatilización.**
- **Electrogravimetrías.**
- **Método gravimétricos basados en la precipitación (gravimetrías).**



Contents lists available at ScienceDirect

Food Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/foodchem

Comparison of gravimetric, creamatocrit and esterified fatty acid methods for determination of total fat content in human milk



Jian Du^{a,*}, Melvin C.L. Gay^a, Ching Tat Lai^a, Robert D. Trengove^{b,c}, Peter E. Hartmann^a, Donna T. Geddes^{a,*}

^a School of Chemistry and Biochemistry, The University of Western Australia, 35 Stirling Hwy, Crawley, Western Australia 6009, Australia

^b Separation Science and Metabolomics Laboratory, 90 South Street, Murdoch University, Murdoch, Western Australia 6150, Australia

^c Metabolomics Australia, Western Australia, Australia

analytical
chemistry

Article

pubs.acs.org/ac

2016, 88, 12234–12240

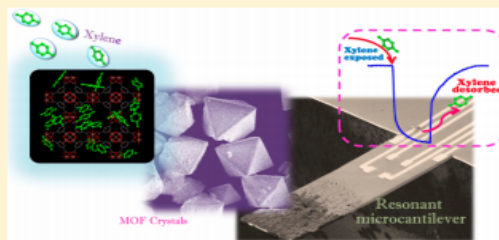
Metal–Organic Frameworks for Resonant-Gravimetric Detection of Trace-Level Xylene Molecules

Tao Xu,^{†,‡} Pengcheng Xu,^{‡,§} Dan Zheng,^{*,†} Haitao Yu,[§] and Xinxin Li^{*,§}

[†] School of Chemical and Environmental Engineering, Shanghai Institute of Technology, 100 Haiquan Road, Shanghai 201418, China

[§] State Key Lab of Transducer Technology, Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, 865 Changning Road, Shanghai 200050, China

ABSTRACT: As one of typical VOCs, xylene is seriously harmful to human health. Nowadays, however, there is really lack of portable sensing method to directly detect environmental xylene that has chemical inertness. Especially when the concentration of xylene is lower than the human olfactory threshold of 470 ppb, people are indeed hard to be aware of and avoid this harmful vapor. Herein the metal–organic framework (MOF) of HKUST-1 is first explored for sensing to the nonpolar molecule of *p*-xylene. And the sensing mechanism is identified that is via host–guest interaction of MOF with xylene molecule. By loading MOFs on mass-gravimetric resonant-cantilevers, sensing experiments for four MOFs of MOF-5, HKUST-1, ZIF-8, and MOF-177 approve that HKUST-1 has the highest sensitivity to *p*-xylene. The resonant-gravimetric sensing experiments with our HKUST-1 based sensors have demonstrated that trace-level *p*-xylene of 400 ppb can be detected that is lower than the human olfactory threshold of 470 ppb. We analyze that the specificity of HKUST-1 to xylene comes from Cu²⁺-induced moderate Lewis acidity and the “like dissolves





ELSEVIER

Contents lists available at [ScienceDirect](#)

Sensors and Actuators B: Chemical

journal homepage: www.elsevier.com/locate/snb



Combined colorimetric and gravimetric CMUT sensor for detection of benzyl methyl ketone



Mathias J.G. Mølgaard*, Milan Laustsen, Mogens H. Jakobsen, Thomas L. Andresen, Erik V. Thomsen

Department of Micro and Nanotechnology, Technical University of Denmark, DK-2800 Kgs. Lyngby, Denmark

Gravimetría por precipitación

- El analito se separa de los componentes de una solución en forma de precipitado.
- Este se trata y se convierte en un compuesto de composición conocida que puede ser pesado.

Involucra un proceso químico (K_{ps}) y un proceso físico (nucleación, crecimiento y envejecimiento del precipitado)

Agentes precipitantes

- Específicos**: Reaccionan con una sola especie química (son raros).
- Selectivos**: Reacciona con un número limitado de especies químicas (son más comunes).



Métodos químicos: Requerimientos de la reacción analítica

Métodos volumétricos:

- Cuantitativa
- Estequiométrica
- Selectiva
- Rápida
- Indicación del punto final

Métodos gravimétricos:

- Cuantitativa
- Selectiva
- Generar un precipitado con:
 - Estructura morfológica adecuada
 - Solubilidad baja
 - Composición conocida

Gravimetría por precipitación

Para que el precipitado pueda ser útil en gravimetría es necesario:

- Que sea **insoluble** en el medio en que se produce.
- Que se pueda **filtrar** con facilidad.
- Que sea **puro** y que tenga una **composición constante y conocida.**

Formación del precipitado

Proceso dinámico



Analito + Reactivo precipitante \Rightarrow disolución inestable



Equilibrio

Precipitado

Clasificación de las partículas del precipitado

- El tamaño de las partículas del precipitado es función de:
 - Naturaleza del precipitado (*Kps*)
 - Condiciones experimentales
- Por el tamaño, el precipitado puede ser:
coloidal o cristalino

Tipos de precipitados

Precipitado coloidal

- El tamaño es en el orden de los micrometros (μm).
- No sedimentan.
- No se pueden filtrar usando medios comunes de filtración.

$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0.001-001 m): gelatinoso
 AgCl (0.01-0.1 m): cuajoso

Precipitado cristalino

- Su tamaño es en el orden de décimas de milímetros (mm).
- Sedimentan con facilidad.
- Se pueden filtrar usando una gran variedad de medios.

BaSO_4 (0.1 m): cristalino propiamente dicho

Factores que determinan el tamaño de la partícula

- Solubilidad del precipitado en el medio
 - Temperatura
 - Concentración de reactivos
- Rapidez con que se mezclan los reactivos

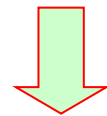
Estos factores se pueden explicar en forma cualitativa asumiendo que el tamaño de las partículas es función de una propiedad llamada **sobre saturación relativa** (SR)

Sobresaturación

- La cantidad de especies en disolución es superior a la del equilibrio.
- Cuanto mayor es la concentración de agente precipitante, mayor es la sobresaturación.

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

S : solubilidad



Q : concentración del soluto

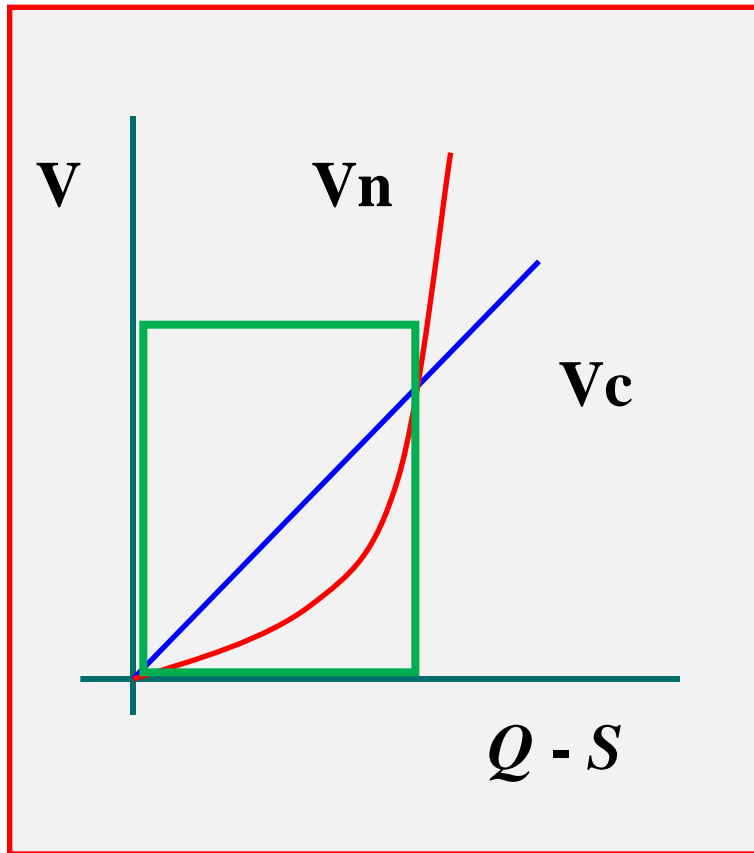
↑ Sobresaturación \Rightarrow ↓ Tamaño de partícula

Nucleación *versus* crecimiento

Nucleación: formación de partículas diminutas de precipitado a partir de la agrupación de iones, átomos o moléculas después de la sobresaturación (a lo sumo 4 o 5).

Crecimiento de partícula: formación de depósitos de iones procedentes de la solución sobre núcleos ya existentes dando lugar a partículas de mayor tamaño.

Factores que influyen en los precipitados



- $\uparrow S \rightarrow$ * \uparrow Temperatura
- * Control de pH
- $\downarrow Q \rightarrow$ * Soluciones diluidas
- * Adición lenta
- * Agitación

En la práctica **NO** es posible obtener muchos precipitados cristalinos! (*Kps*)

Mejoras en los precipitados coloidales

- Se debe evitar la peptización (eliminación del **electrolito coagulante** por lavado)
 - Utilizar un electrolito que se volatilice.
- Los precipitados coloidales se mejoran con la digestión (reposo de una hora a temperatura alta y controlada).

Impurezas: coprecipitación

- Precipitación de **otras especies** en la muestra junto con el analito.
 - Estas especies **son solubles**: no precipitan en condiciones normales ($\uparrow S$).
 - Para las especies que precipitan (concentración $> S$) **NO** se considera **coprecipitación**, es una **interferencia**.

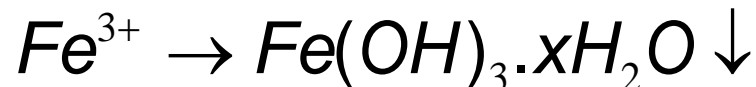
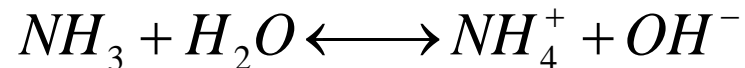
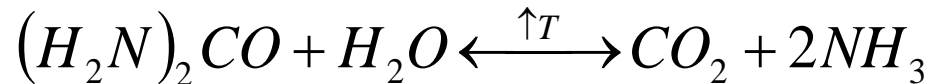
Precipitación homogénea

- Se añade una sustancia que no es el reactivo precipitante.
- Este se genera lentamente y precipita al analito.
- Formación de precipitados con buenas propiedades mecánicas y poco contaminados.

Precipitación homogénea

Ejemplo: precipitación de óxidos metálicos hidratados de forma gradual mediante el empleo de urea

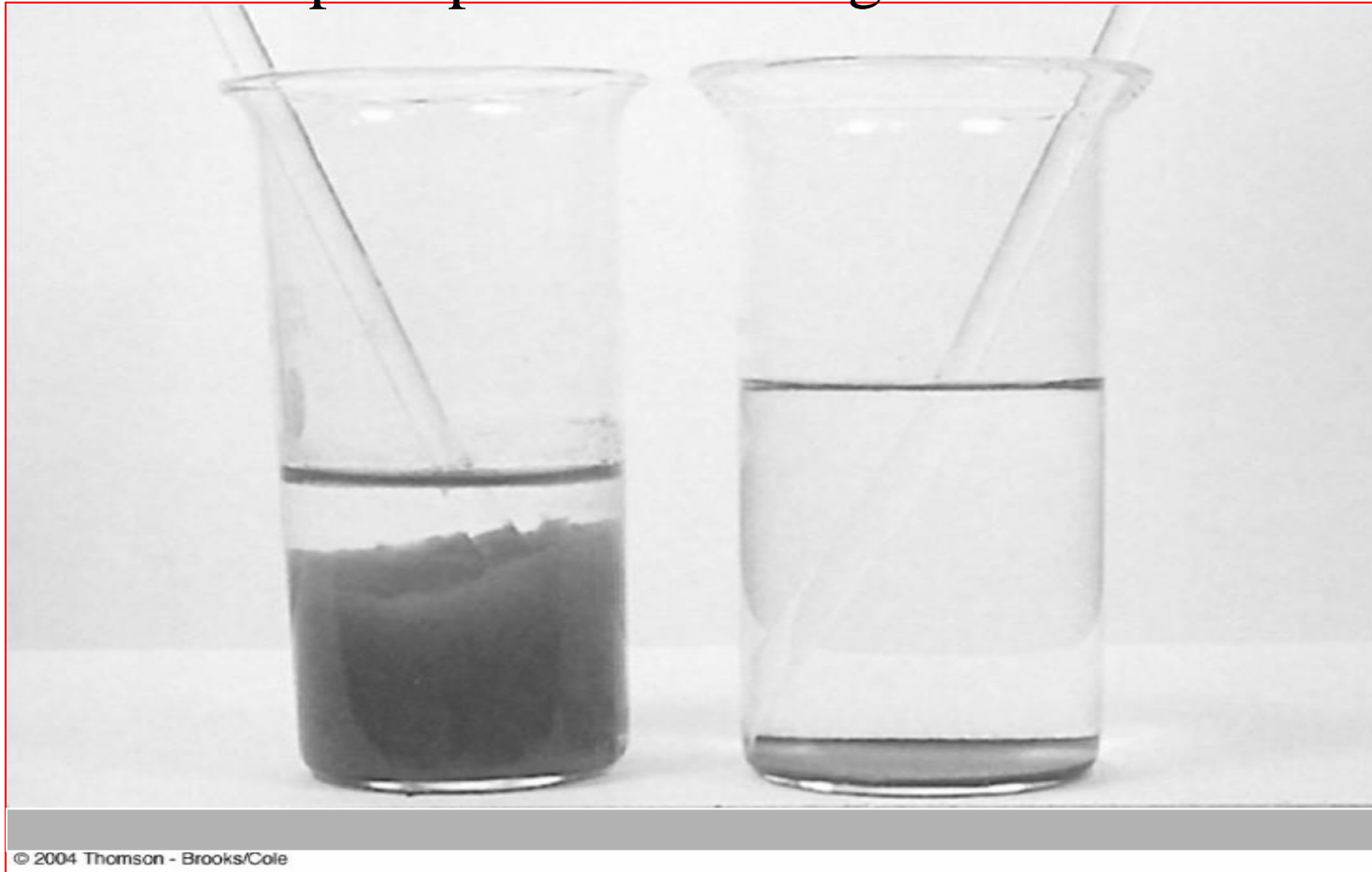
Si añadimos a una disolución Fe^{3+} una disolución de urea y calentamos de forma gradual, se forma amoníaco que en disolución acuosa da lugar a NH_4^+ y OH^- que precipitan con el Fe^{3+} en forma de hidróxido



Precipitado gelatinoso denso (poco contaminado)

Precipitación homogénea

$\text{Al}(\text{OH})_3$ formado por adición de amoníaco y por precipitación homogénea



Operaciones generales en análisis gravimétrico

PREPARACION DE LA MUESTRA



PRECIPITACION



FILTRACION Y LAVADO



PESADA



SECADO O CALCINACION



Etapas del análisis gravimétrico

1. Preparación de la muestra:

- La muestra debe estar en estado líquido
- Agregado de agentes que complejen a las interferencias y no precipiten: **selectividad**.
- Ajuste del pH óptimo del medio para ajustar la solubilidad del precipitado.

2. Precipitación:

- El agente precipitante se añade a la muestra.
- El precipitado debe ser muy insoluble ($S < 10^{-6}$ M).
- La reacción debe ser selectiva.

Etapas del análisis gravimétrico

3. Filtración y lavado:

- Filtración: separación de la fase líquida del soluto.
- Lavado con agua: eliminación del agente precipitante y del mayor número de contaminantes.
- Lavado con disolución de electrolito: en precipitados coloidales coagulados para que no se produzca la **peptización** del coloide.

Etapas del análisis gravimétrico

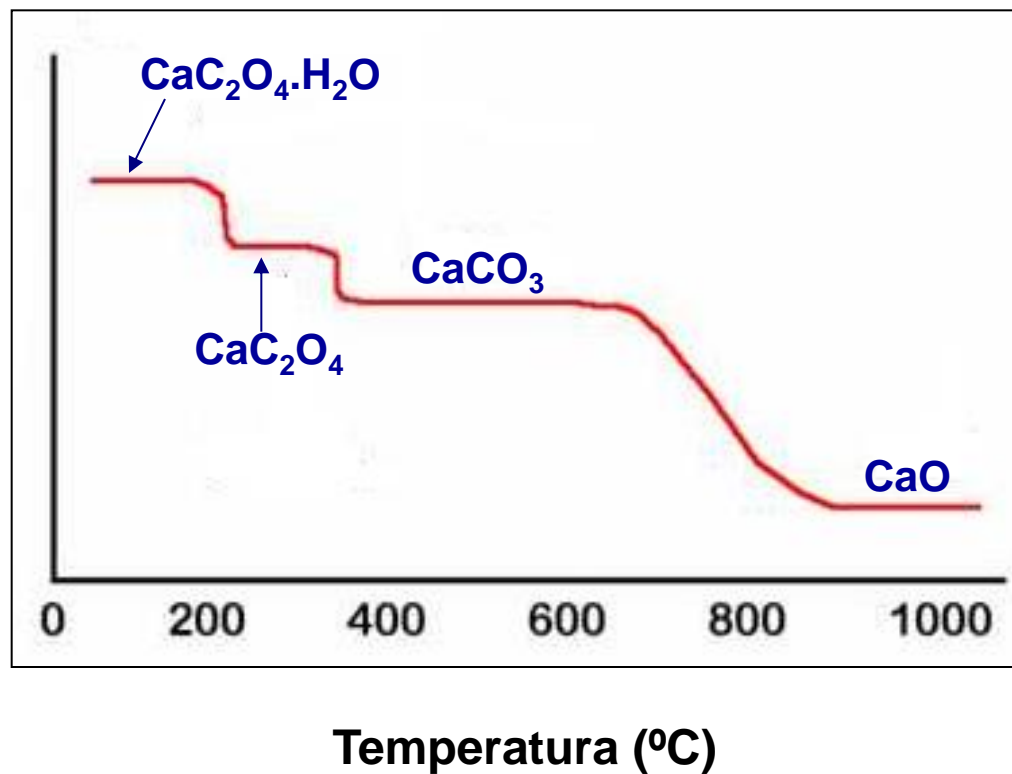
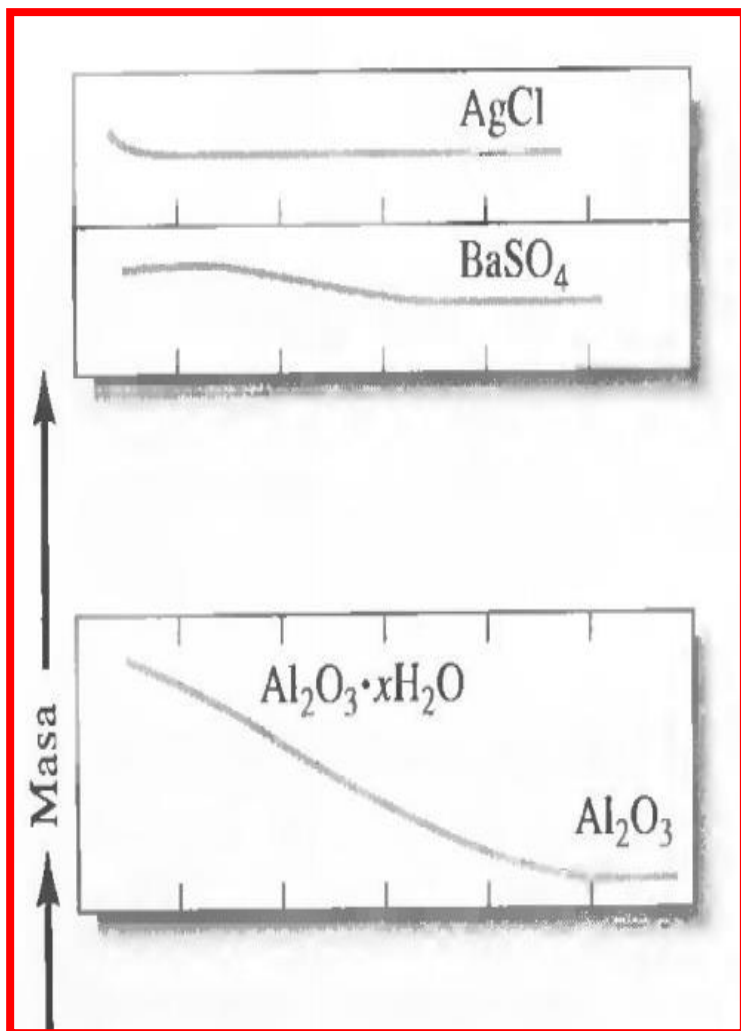
4. Secado y/o calcinación

- Si el precipitado está en la forma adecuada para ser pesado: **secar** en estufa a 110-120 °C durante 1-2 h (eliminación del agua).
- Si no está en una forma adecuada para ser pesado: **calcinar** a temperaturas altas en un horno **mufla** (transformación del precipitado a una forma adecuada).

Ejemplo

$\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se calcina a 1100 °C para dar $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Influencia de la temperatura de calcinación en la forma de pesada



Etapas del análisis gravimétrico

5. Pesada y calculo de la concentración de analito

- El precipitado se pesa en una balanza analítica: P_g (g)
- Cálculo del factor gravimétrico (Fg)

$$Fg = \frac{\text{Peso fórmula analito} \times \text{coef.1}}{\text{Peso molecular forma de pesada} \times \text{coef.2}}$$

Cálculos

Se analiza un mineral de Fe (1.1324 g) y luego del proceso se lo pesa como Fe_2O_3 (PF: 159.69) 0.5394 g: P_g (g).

- Se quiere el % m/m expresado como Fe(II) (PA: 55.847) y Fe_3O_4 (PF: 231.54)

- Cálculo del factor gravimétrico (Fg):

a) Conversión de Fe_2O_3 en Fe:

$$\frac{2 \times PA_{Fe}}{PF_{Fe_2O_3}} = 0.6994$$

b) Conversión de Fe_2O_3 en Fe_3O_4 :

$$\frac{2 \times PF_{Fe_3O_4}}{3 \times PF_{Fe_2O_3}} = 0.9666$$

- Conversiones:

a) $0.5394 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 \times Fg1 = 0.3773 \text{ g Fe}$

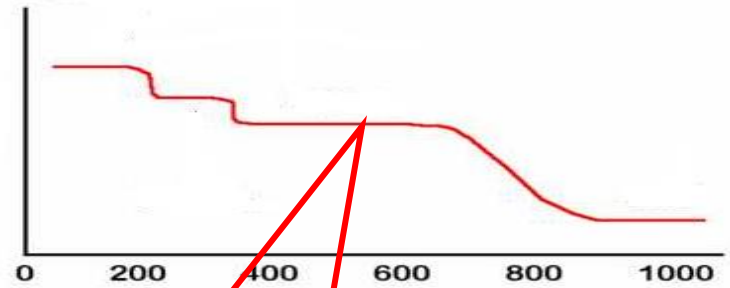
b) $0.5394 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 \times Fg2 = 0.5214 \text{ g Fe}_3\text{O}_4$

Covertir a (m/m):

$$(0.3773 \text{ g Fe} / 1.1324 \text{ g muestra}) \times 100 = 33.32 (\%) \text{ m/m}$$

$$(0.5214 \text{ g Fe}_3\text{O}_4 / 1.1324 \text{ g muestra}) \times 100 = 46.04 (\%) \text{ m/m}$$

Cálculos



$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	CaC_2O_4	CaCO_3	OCa
(146.10)	(128.10)	(100.09)	(56.08)
$F_g = \text{Pat}_{\text{Ca}}/146.10$	$F_g = \text{Pat}_{\text{Ca}}/128.10$	$F_g = \text{Pat}_{\text{Ca}}/100.09$	$F_g = \text{Pat}_{\text{Ca}}/56.08$
$F_g = 0.274$	$F_g = 0.312$	$F_g = 0.400$	$F_g = 0.714$
Mayor sensibilidad Menor LOD		Forma más conveniente	
$P_a = F_g \times P_g$			

Cálculos

Se precipita el Ca(II) contenido en un volumen de 200.00 mL como $\text{Ca}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y se calcina obteniéndose OCa

- Peso crisol vacío = 26.6002 g
- Peso crisol con precipitado = 26.7134 g
- Precipitado = 113.2 mg de OCa

Cálculo:

Expresado como Ca:

$$\text{mg Ca/L} = 113.2 \text{ mg} \times (\text{PA}_{\text{Ca}}/\text{PF}_{\text{OCa}}) \times (1000 / 200) = \mathbf{404.5 \text{ mg Ca/L}}$$

Expresado como fosfato de calcio:

$$\text{mg Ca}_3(\text{PO}_4)_2/\text{L} = 113.2 \text{ mg} \times (\text{PF}_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} / 3 \text{ PF}_{\text{OCa}}) \times (1000 / 200) = \mathbf{1044.4 \text{ mg Ca}_3(\text{PO}_4)_2/\text{L}}$$

BIBLIOGRAFIA

Skoog D.A., West D.M., Holler *“Química Analítica”*,
6ª Edición, Editorial Mc Graw Hill, 1995. Páginas: 96-117

