

VALORACIONES DE PRECIPITACIÓN(T-9)

I. Introducción

Requisitos de una valoración de precipitación.

II. Curvas de valoración

Valoración sistema sencillos

Valoración de mezclas

Error de valoración

Factores que afectan a las curvas de valoración

III. Detección del punto final

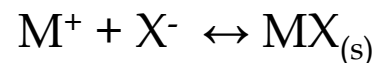
Indicadores visuales: método de Mohr, método de Volhard y método de Fajans.

Indicadores instrumentales

IV. Aplicaciones

VALORACIONES DE PRECIPITACIÓN

- Aplicación cuantitativa del los equilibrio heterogéneo de precipitación
- El reactivo y el ion que se valora reaccionan para formar un compuesto poco soluble:



- El final de la valoración viene dado por la desaparición del ion valorado o por un pequeño exceso del reactivo empleado como agente valorante.

REQUISITOS DE LAS VOLUMETRÍAS DE PRECIPITACIÓN

- Reacción base de la valoración debe ser rápida y completa
- La reacción debe ajustarse a una estequiometría sencilla y definida. Pocos precipitados tienen una composición definida estando impurificados por otros iones presentes en los mismos.
- Disponibilidad de sistema indicador del punto final de la valoración
El número de indicadores visuales existentes para este tipo de valoraciones es extremadamente limitado.
Los **métodos de detección punto final** más adecuados son los **instrumentales** (**potenciométricos**, conductimétricos)



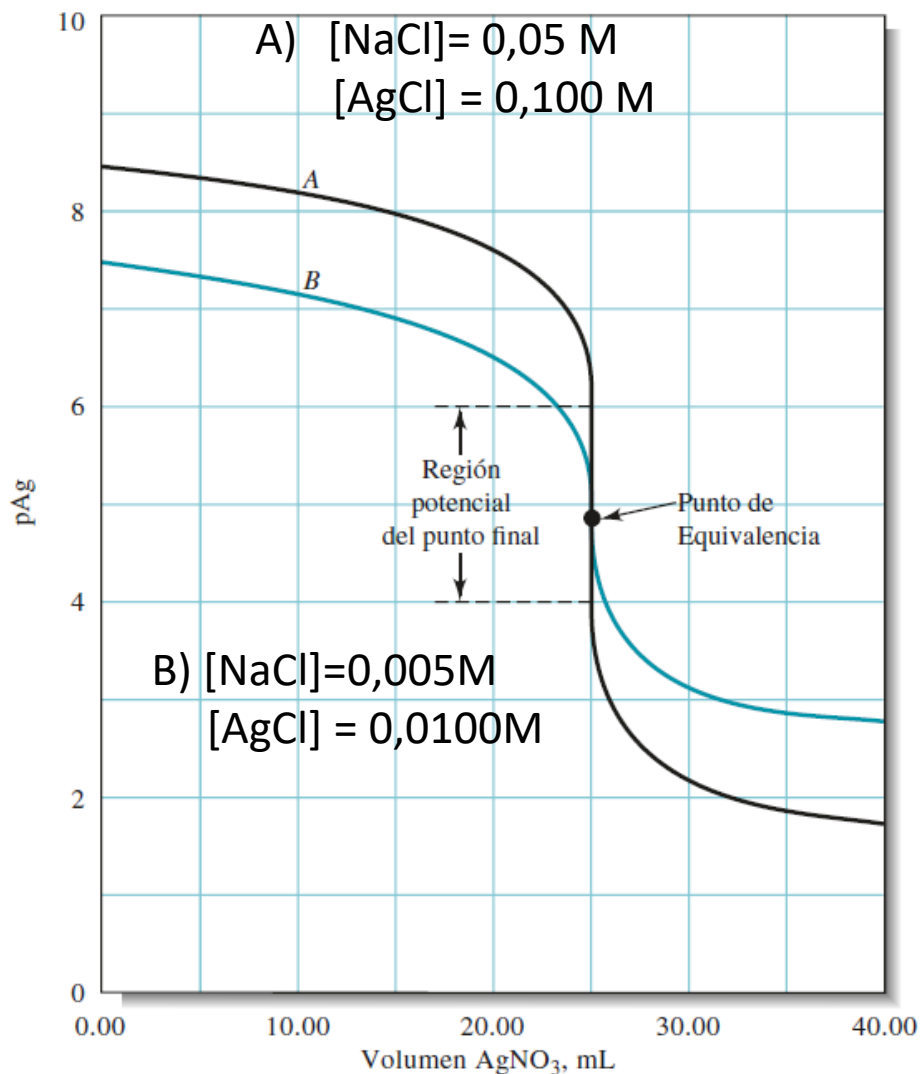
Aplicaciones limitadas



Valoración de haluros con plata o viceversa

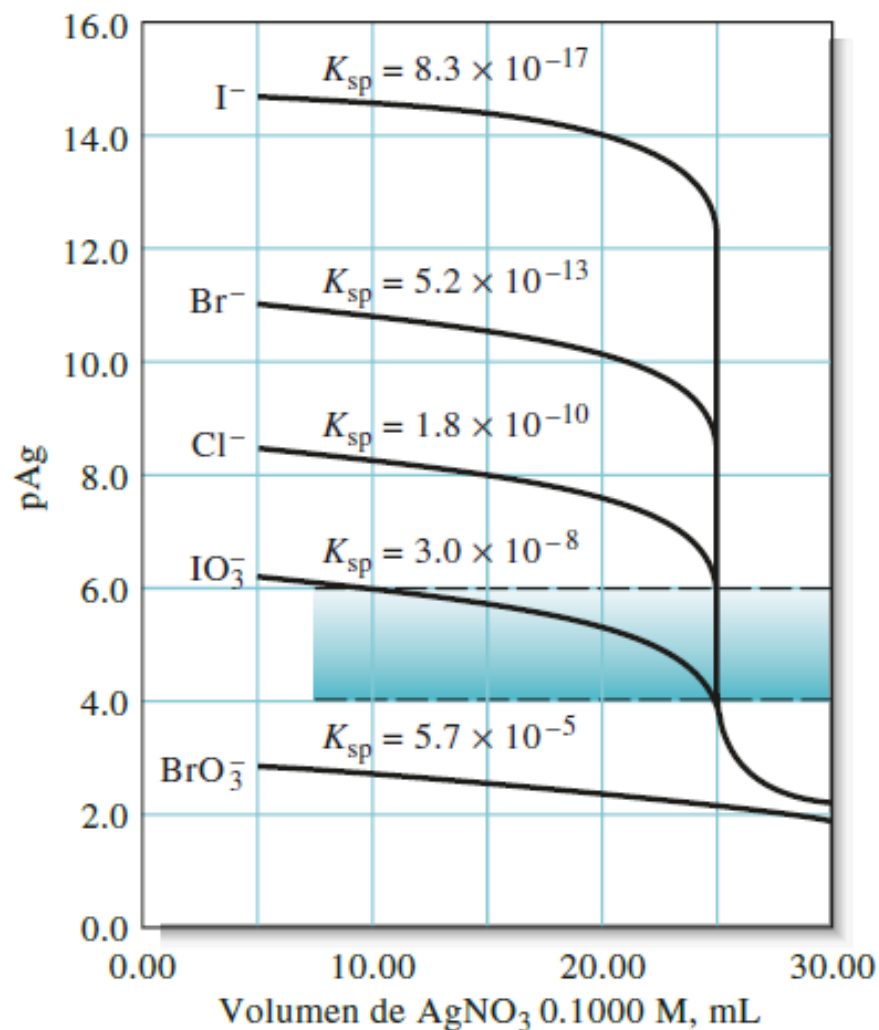
Factores que afectan al perfil curvas de valoración

Concentración de los reactivos (analito y/o reactivo valorante)



Factores que afectan al perfil curvas de valoración

Valor del Producto de solubilidad del compuesto insoluble formado

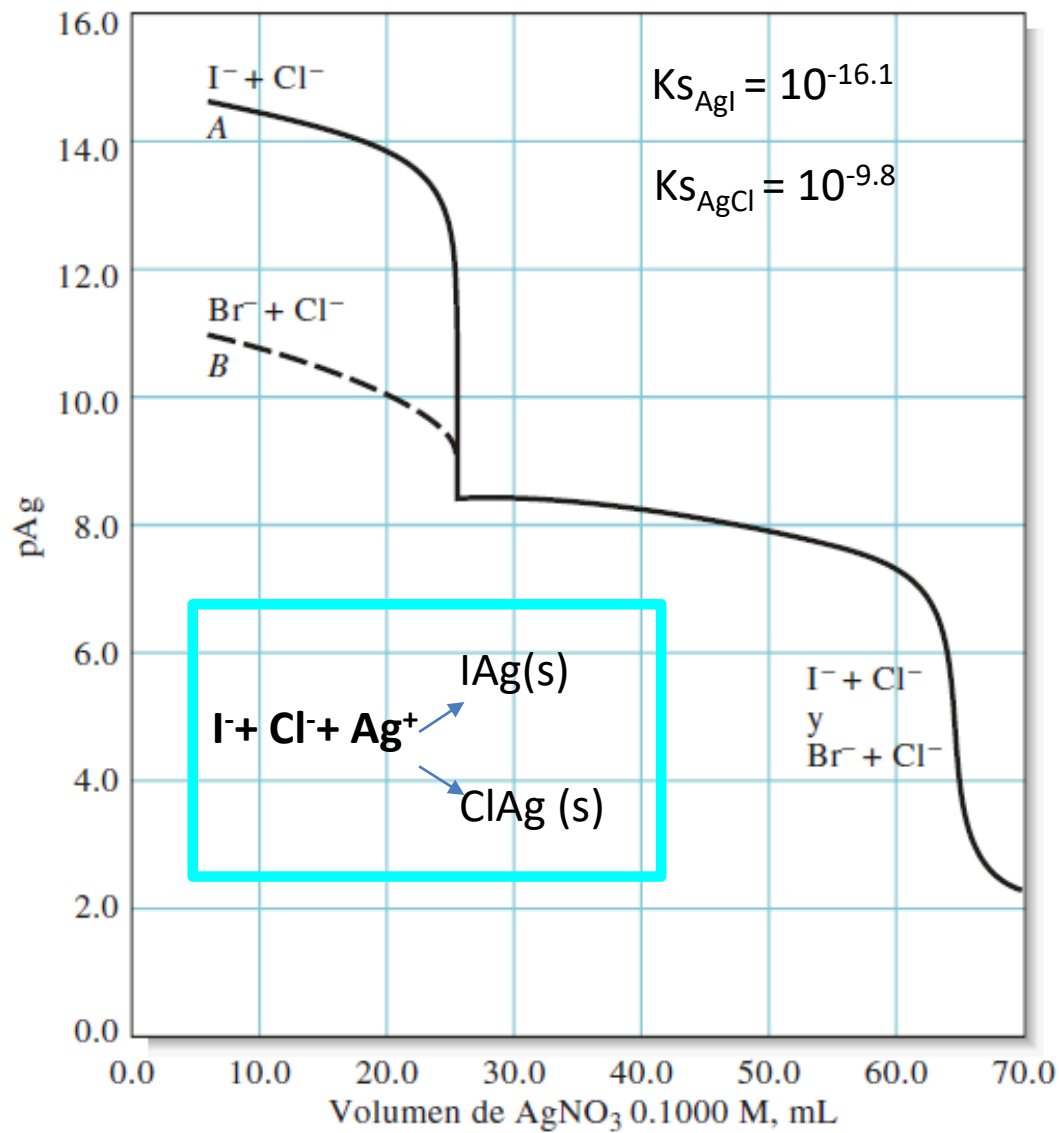


Curvas de valoración



Zona	Vol M añadido	Especies presentes	Expresión
Inicio	0	X	$pX = pC_X$
Anterior PE	$0 < V_M < V_{PE}$	MX, X	$[X] = \frac{V_X \times C_X - V_M \times C_M}{V_X + V_M}$
Punto Equiv	V_{PE}	MX	$pX = 1/2 pK_s$
Después PE	$V_M > V_{PE}$	MX, M	$pX = K_s(V_X + V_M) / (V_M C_M - V_X C_X)$

Curvas de valoración de mezclas



DetECCIÓN del punto final: Indicadores visuales

Método de Mohr: Formación de un precipitado coloreado

Fundamento: Formación de un segundo precipitado más soluble que el precipitado que forma el ión valorante con el analito.

Reacción de valoración: $\text{Ag}^+ + \text{X}^- \leftrightarrow \text{AgX} (\downarrow)$ (blanco)

Reacción del indicador: $2 \text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4 (\downarrow)$ (rojo ladrillo)

Método de Fajans: Adsorción del indicador al precipitado

Fundamento: utilización de un indicador de adsorción que se adsorbe en la superficie del precipitado que se forma.

$\text{Fluoresceína} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fluoresceníato} + \text{H}_3\text{O}^+$
(verde amarillento)

Método de Volhard : Formación de un complejo coloreado

Fundamento: Valoración por retroceso de los iones plata con una disolución patrón de tiocianato utilizando como indicador una sal de Fe(III).

Reacción de valoración: $\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- \leftrightarrow \text{Ag SCN} (\downarrow)$; $K_s = 1,1 \times 10^{-12}$

$\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \leftrightarrow \text{Fe (SCN)}^{2+}$ (rojo sangre)

Aplicaciones de las argentometrías

Métodos típicos de precipitación argentométrica

Sustancia determinada	Punto final	Observaciones
AsO ₄ ³⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CN ⁻ , SCN ⁻ , CO ₃ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻ , CN ⁻ , Cl ⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , S ²⁻ , NCN ²⁻	Volhard Volhard	No es necesario separar la sal de plata Es necesario separar la sal de plata antes de titular el exceso de Ag ⁺ por retroceso
BH ₄ ⁻	Volhard modificado	Titular el exceso de Ag ⁺ según la reacción $\text{BH}_4^- + 8\text{Ag}^+ + 8\text{OH}^- \rightarrow 8\text{Ag}(s) + \text{H}_2\text{BO}_3^- + 5\text{H}_2\text{O}$
Epóxido K ⁺	Volhard Volhard modificado	Titular el exceso de Cl ⁻ tras la hidrohlogenación Precipitar el K ⁺ con un exceso conocido de B(C ₆ H ₅) ₄ , añadir un exceso de Ag ⁺ para precipitar el AgB(C ₆ H ₅) ₄ (s), y valorar el exceso por retrotitulación
Br ⁻ , Cl ⁻	$2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)$ rojo	Se lleva a cabo en solución neutra
Br ⁻ , Cl ⁻ , I ⁻ , SeO ₃ ²⁻	Indicador de adsorción	Titulación directa con Ag ⁺
V(OH) ₄ ³⁺ , ácidos grasos, mercaptanos	Electroanalítico	
Zn ²⁺	Volhard modificado	Precipitar como ZnHg(SCN) ₄ , filtrar, disolver en medio ácido, añadir un exceso de Ag ⁺ y titularlo por retroceso de exceso de Ag ⁺
F ⁻	Volhard modificado	Precipitar como PbClF, filtrar, disolver en ácido, añadir un exceso de Ag ⁺ , titular el exceso de Ag ⁺ por retroceso