

## INTRODUCCIÓN A LOS MÉTODOS VOLUMÉTRICOS (T-5)

Fundamentos de los métodos volumétricos  
Detección del punto final.  
Clasificación de los métodos volumétricos

## FUNDAMENTOS DE LOS MÉTODOS VOLUMÉTRICOS

- Las valoraciones constituyen un amplio y diverso grupo de métodos clásicos de análisis químico cuantitativo. **Son una aplicación de los equilibrios iónicos en disolución**
- Una valoración es una técnica analítica basada en una reacción química (**reacción de valoración**), mediante la cual se determina la cantidad de una sustancia (**analito**), presente en una muestra, por adición de una cantidad conocida de otra sustancia (**valorante**) en presencia de un sistema que permita identificar (**indicador**) en qué momento se ha consumido la totalidad del analito por adición de la cantidad estequiométrica de valorante (**punto final**).
- Las **valoraciones volumétricas (volumetrías)** consisten en la medida correcta del volumen de disolución valorante gastado, de concentración perfectamente conocida, necesario para reaccionar completamente con el analito. La reacción tiene una estequiometría perfectamente conocida

## FUNDAMENTOS DE LOS MÉTODOS VOLUMÉTRICOS

- La disolución de reactivo o disolución patrón (de concentración conocida) se va añadiendo gota a gota desde una bureta a la disolución del analito, hasta que la reacción es completa.



## FUNDAMENTOS DE LOS MÉTODOS VOLUMÉTRICOS

- Características de la reacción de la valoración:



- **Estequiometría** perfectamente definida en las condiciones experimentales en que se lleva a cabo la valoración
- Poseer una **constante de equilibrio elevada** para garantizar que la reacción sea completa (**desplazada hacia la derecha al menos en un 99.9%**) cuando se ha adicionado la cantidad estequiométrica de reactivo

## FUNDAMENTOS DE LOS MÉTODOS VOLUMÉTRICOS

- Características de la reacción de la valoración(Cont.)
  - *La reacción debe transcurrir con rapidez, ya que, si se adiciona reactivo antes de que haya reaccionado completamente el reactivo adicionado con anterioridad, no se observaría a tiempo el fin de la reacción, lo cual daría lugar a la adición de un volumen de reactivo superior al necesario.*
  - *Debe existir un procedimiento sencillo para poner de manifiesto el final de la reacción: indicadores, métodos gráficos o algún método instrumental.*

## FUNDAMENTOS DE LOS MÉTODOS VOLUMÉTRICOS

- **Punto final y punto de equivalencia.**
  - **El punto de equivalencia química** es aquél en el que la cantidad de reactivo patrón añadido equivale exactamente a la del analito.  
**¡No se puede determinar experimentalmente!**
  - **El punto final de la valoración** es aquél en el que ocurre un cambio físico relacionado con la condición de equivalencia química. Este punto se detecta por medio de un indicador químico o instrumental.



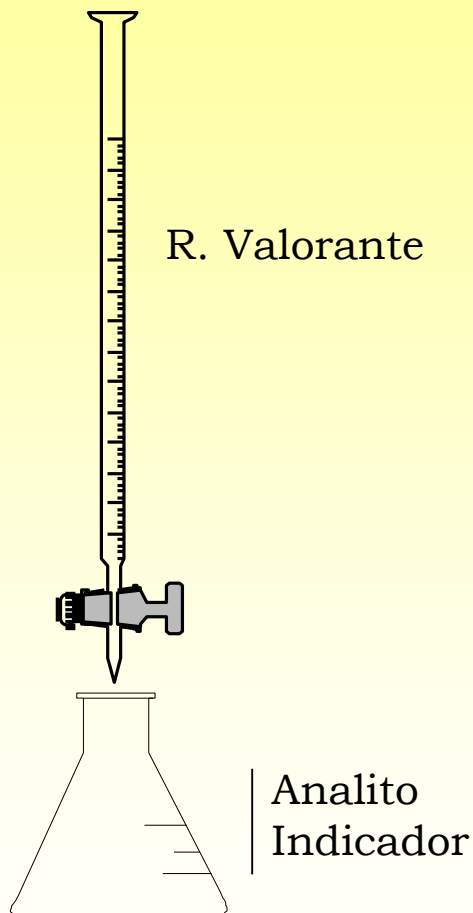
***Punto de equivalencia, PE***

**(La cantidad de valorante añadido es exactamente la exigida por la reacción estequiométrica con el analito)**

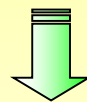


**moles de A = moles de B**

$$\mathbf{V_A C_A = V_B C_B}$$



**Punto final**  
(Medida experimental del PE)



**Cambio brusco de una propiedad  
física fácilmente observable**



**CAMBIO DE  
COLOR DE UN INDICADOR**



## FUNDAMENTOS DE LOS MÉTODOS VOLUMÉTRICOS

- Idealmente, el punto de equivalencia y el punto final deben coincidir. En la práctica, casi nunca ocurre así dado que, para observar el punto final de una volumetría, se requiere adicionar la cantidad exacta de reactivo (que posibilita la reacción total del analito) y un ligero exceso de éste, para provocar algún cambio en las propiedades de la disolución que permita la observación del punto final.

**¡Se origina un error de valoración!**

## FUNDAMENTOS DE LOS MÉTODOS VOLUMÉTRICOS

- **Error de valoración:**

- **Error absoluto de la valoración:** diferencia entre el volumen real utilizado para llegar al punto final ( $V_{pf}$ ) y el volumen teórico de reactivo necesario para alcanzar el punto de equivalencia ( $V_{pe}$ ).

$$E = V_{pf} - V_{pe}$$

- **El error relativo** se calculará como:

$$E = \frac{V_{pf} - V_{pe}}{V_{pe}} \times 100$$

## FUNDAMENTOS DE LOS MÉTODOS VOLUMÉTRICOS

- **Patrones primarios.**

- **Compuesto de elevada pureza que sirve como material de referencia en los métodos volumétricos. Debe cumplir:**

- **Pureza igual o superior al 99.9%**
    - **Estabilidad frente al aire.**
    - **Sin moléculas de agua de hidratación, para que su composición no varíe con los cambios de humedad ambiental.**
    - **Coste bajo o moderado.**
    - **Soluble en el medio de valoración**
    - **Peso molecular elevado, para minimizar errores de pesada.**

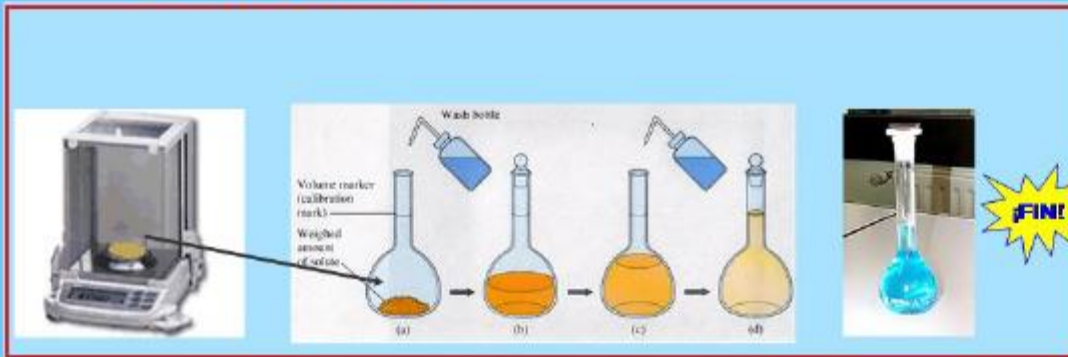
**Carbonato sódico, tetraborato sódico, ftalato ácido de potasio, oxalato sódico**

## FUNDAMENTOS DE LOS MÉTODOS VOLUMÉTRICOS

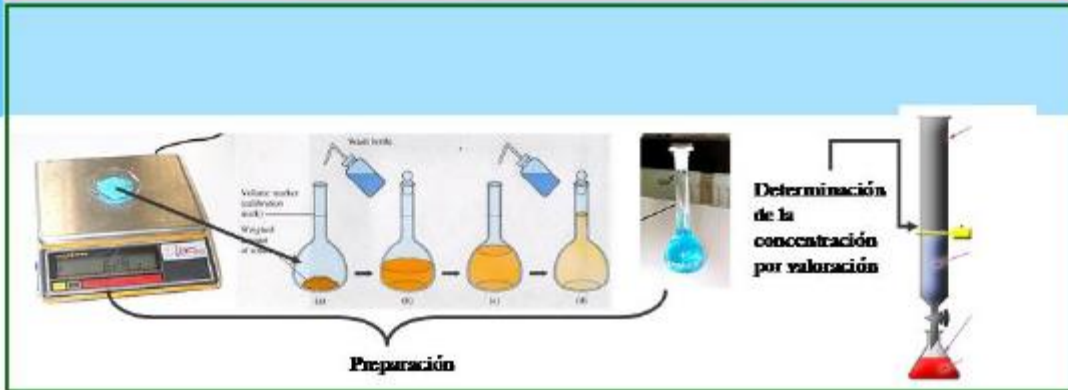
- **Disoluciones patrón.**
  - Aquéllas que tienen una concentración perfectamente conocida. Deben cumplir:
    - **Alta estabilidad.**
    - **Reacción rápida con el analito.**
    - **Reacción selectiva con el analito.**
    - **Reacción completa con el analito.**

# FUNDAMENTOS DE LOS MÉTODOS VOLUMÉTRICOS

- **Disoluciones patrón.**
  - **Se preparan:**



**Directamente,**  
a partir de un  
patrón  
primario.



**Indirectamente.**  
(patrón  
secundario).  
Necesitan una  
estandarización  
posterior.

## DETECCIÓN DEL PUNTO FINAL

- **Sistemas indicadores del punto final de una valoración.**
  - **Indicadores visuales.**
    - ❑ **Sustancias químicas (Ind) que se añaden en pequeña concentración a la disolución que contiene al analito.**
    - ❑ **Gracias a su empleo, se origina un cambio brusco perceptible visualmente (color, turbidez, precipitado, etc.) en el punto final de la valoración.**

## DETECCIÓN DEL PUNTO FINAL



**Antes del punto final**



**Inmediaciones  
del punto final**



**Punto final**

## DETECCIÓN DEL PUNTO FINAL

- **Sistemas indicadores del punto final de una valoración.**
  - **Indicadores instrumentales.**
    - Se emplean instrumentos (potenciómetros, conductímetros, etc.) para monitorizar la variación de los ingredientes de la reacción volumétrica principal durante el proceso.
    - Observación de los cambios en las propiedades eléctricas de la muestra.
    - Respuesta instrumental: curva de valoración (representación de la variación de la señal medida en función del volumen de valorante añadido).



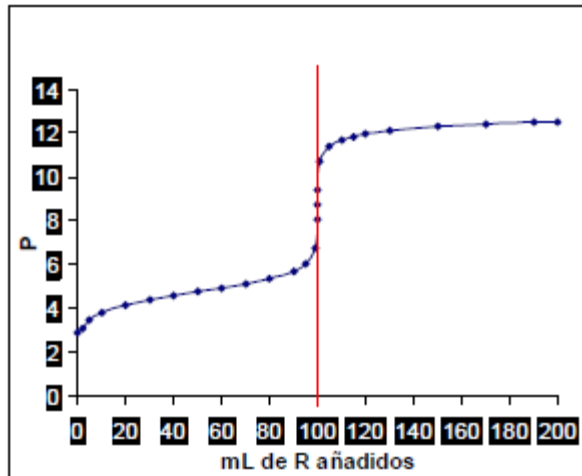
## DETECCIÓN DEL PUNTO FINAL



Potenciómetro (pH-metro) para valoraciones ácido-base

## DETECCIÓN DEL PUNTO FINAL

Curva de valoración logarítmica ( $P = f(\log C)$ )



Curva de valoración lineal ( $P = f(C)$ )



### Curvas logarítmicas.

\* Existe una proporcionalidad entre el parámetro instrumental monitorizado y el logaritmo de la concentración de los reactivos o productos.

Ej.: monitorización del pH ( $-\log [H^+]$ ) en las valoraciones ácido-base.

\* El punto final de la valoración coincide con el punto de inflexión de la curva. Se determina matemáticamente, mediante el MÉTODO DE LAS DERIVADAS o por el MÉTODO DE GRAN.

### Curvas lineales.

\* Variable principal directamente relacionada con la concentración del analito.

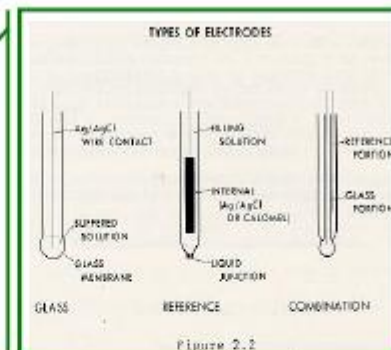
\* Según sea la especie monitorizada, existen varias posibilidades. Una de las más relevantes de las cuales se encuentra en la Figura.

\* Se hacen medidas a ambos lados, pero suficientemente alejados, del punto de equivalencia.

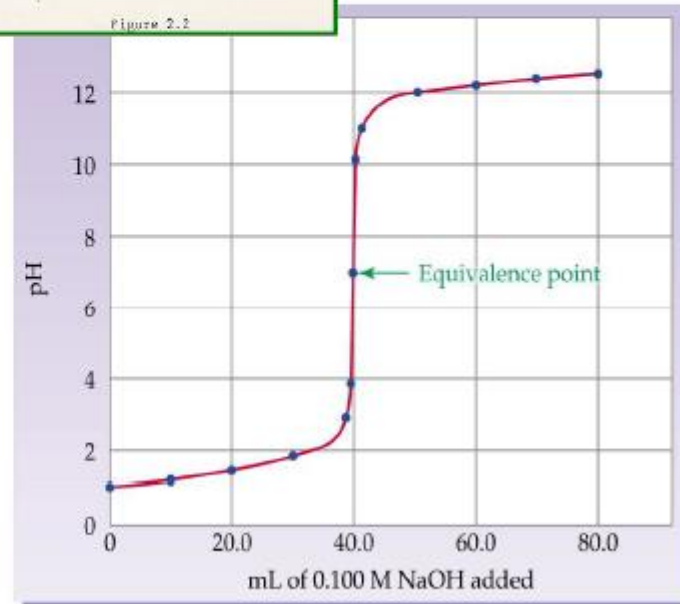
# DETECCIÓN DEL PUNTO FINAL

Valoración potenciométrica:  
pH-metría

Potenciómetro Electrodo combinado



(a)



(b)

# DETECCIÓN DEL PUNTO FINAL

## MÉTODO DE LAS DERIVADAS PARA OBTENER EL PUNTO FINAL DE UNA CURVA DE VALORACIÓN DE TIPO SIGMOIDAL

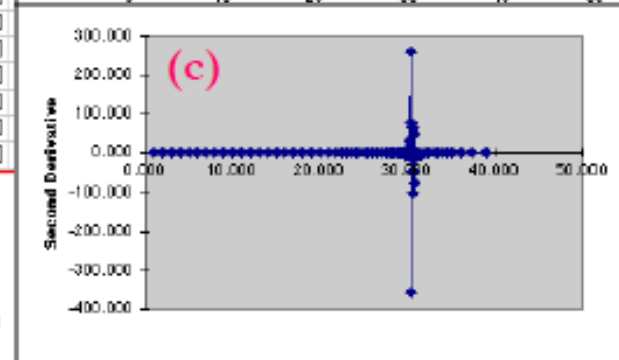
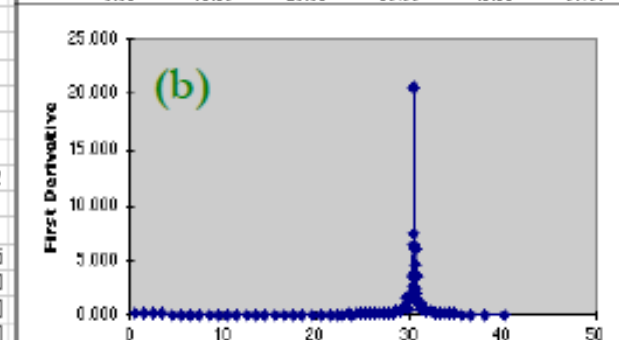
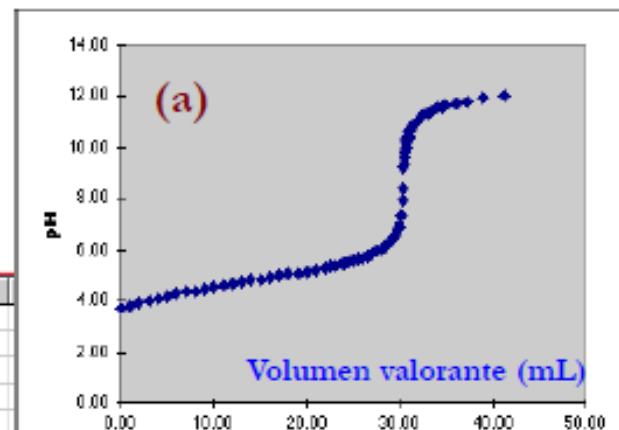
### Datos originales y su transformación matemática

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	The Derivative End Points										
2	David L. Zelmer				First Derivative						
3	Chemistry 102, March 13, 1997				Midpoint Volume		CellC14=(A14+A13)/2				
4				delta pH	CellD14=(B14-B13)						
5				delta V	CellE14=A14-A13						
6				Second Derivative							
7				Midpoint Volume		CellH15=(C15+C14)/2					
8				delta dpH/dV		CellI15=F15-F14					
9				delta V		CellJ15=C15-C14					
10											
11	Data		First Derivative			1/First Der		Second Derivative			
12	inL	pH	Midpoint mL	delta pH	delta V	dpH/dV	dV/dpH	Midpoint mL	delta dpH/dV	delta V	d2pH/dV2
13	0.05	3.70									
14	1.00	3.81	0.525	0.110	0.950	0.116	8.636				
15	2.00	3.94	1.500	0.130	1.000	0.130	7.692	1.013	0.014	0.975	0.015
16	3.00	4.03	2.500	0.090	1.000	0.090	11.111	2.000	-0.040	1.000	-0.040
17	4.00	4.14	3.500	0.110	1.000	0.110	9.091	3.000	0.020	1.000	0.020
18	5.00	4.22	4.500	0.080	1.000	0.080	12.500	4.000	-0.030	1.000	-0.030
19	6.00	4.30	5.500	0.080	1.000	0.080	12.500	5.000	0.000	1.000	0.000
20	7.00	4.38	6.500	0.080	1.000	0.080	12.500	6.000	0.000	1.000	0.000
21	8.00	4.45	7.500	0.070	1.000	0.070	14.286	7.000	-0.010	1.000	-0.010
22	9.00	4.52	8.500	0.070	1.000	0.070	14.286	8.000	0.000	1.000	0.000
23	10.00	4.59	9.500	0.070	1.000	0.070	14.286	9.000	0.000	1.000	0.000
24	11.00	4.66	10.500	0.070	1.000	0.070	14.286	10.000	0.000	1.000	0.000

(a) Curva de valoración:  $\text{pH} = f(\text{volumen de valorante})$

(b) PRIMERA DERIVADA:  $\Delta\text{pH}/\Delta\text{V} = f(\text{volumen medio})$

(c) SEGUNDA DERIVADA:  $\Delta^2\text{pH}/\Delta\text{V}^2 = f(\text{volumen medio})$



## Cálculo primera y segunda derivada de una curva de valoración

μL NaOH	pH	Primera derivada		Segunda derivada	
		μL	$\frac{\Delta\text{pH}}{\Delta\mu\text{L}}$	μL	$\frac{\Delta(\Delta\text{pH}/\Delta\mu\text{L})}{\Delta\mu\text{L}}$
85,0	4,245	85,5	0,155	86,0	0,071 0
86,0	4,400				
87,0	4,626	86,5	0,226	87,0	0,081 0
	88,0				
89,0	5,273	87,5	0,307	88,0	0,033 0
	90,0				
91,0	5,719	88,5	0,340	89,0	-0,083 0
		89,5	0,257	90,0	-0,068 0
		90,5	0,189	91,25	-0,039 0
		92,0	0,130		

## CLASIFICACIÓN DE LOS MÉTODOS VOLUMÉTRICOS

**Clasificación de los métodos volumétricos atendiendo al tipo de reacción química que tiene lugar:**

- **Volumetrías ácido base o de neutralización:** Basadas en una reacción de transferencia de protones entre sustancias con propiedades ácido-base. Determinación de ácidos o de bases.
- **Volumetrías de formación de complejos:** Basadas en la interacción de agentes complejantes orgánicos con iones metálicos para dar lugar a complejos estables. El reactivo valorante es un agente complejante que forma complejos solubles con los iones metálicos (analitos).
- **Volumetrías de oxidación-reducción:** Basadas en una reacción de transferencia de electrones. El intercambio de electrones se produce entre el reactivo valorante y el analito, reduciéndose uno de ellos.
- **Volumetrías de precipitación:** El analito y el reactivo valorante forman un compuesto poco soluble.

### Clasificación de los métodos volumétricos atendiendo al procedimiento de valoración

- **Valoración (volumetría) directa** : Adición directa del reactivo valorante sobre el analito hasta completar reacción. Modo más utilizado siempre y cuando se disponga del valorante y método de detección del punto final adecuados y la velocidad de reacción sea suficientemente alta.
- **Valoración (volumetría) por retroceso**: Se realiza añadiendo un exceso de disolución valorante sobre el analito, valorando el exceso de reactivo con un segundo patrón. Estas valoraciones se utilizan cuando el punto final de la valoración por retroceso es más claro que el de la valoración directa.

Ej: valoración yodimétrica de vitamina C