

Práctica 1

DETERMINACIÓN DE FOSFATOS EN AGUAS POR ESPECTROFOTOMETRÍA

1. Objetivo

El objetivo de esta práctica es la determinación del contenido de fosfatos solubles en una muestra de agua mediante espectrofotometría ultravioleta-visible. Se aplicará el método de adiciones estándar para eliminar interferencias con otros compuestos.

Los abonos inorgánicos están constituidos por diversas clases de fosfatos solubles, los más comunes de los cuales derivan de los **aniones meta- (PO_3^-)**, **piro- ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$)** y **ortofosfato (PO_4^{3-})**. Debido a su elevada solubilidad, estos aniones son arrastrados fácilmente por las aguas superficiales hacia ríos, acuíferos, etc. Otra fuente de fosfatos la constituyen los vertidos urbanos que contienen detergentes: para aumentar su eficacia, algunos detergentes utilizan fosfatos inorgánicos en su composición como agentes alcalinizadores. Las aguas naturales contienen normalmente cantidades de fosfatos por debajo de **1 mg/l**. Cantidades superiores de estos nutrientes favorecen el crecimiento de algas que consumen el oxígeno del medio acuático y provocan la desaparición de especies vegetales y animales.

2. Metodología experimental

A. Fundamento

El método propuesto para determinar fosfatos se basa en la formación de un heteropoliácido con el reactivo vanado-molibdico (de color amarillo y soluble en agua) cuya **absorción de luz** se mide a **420 nm**. Para el ortofosfato, la formación de este complejo tiene lugar según la reacción:



En esta identificación interfieren concentraciones apreciables de Fe(III), silicato y arseniato, entre otras especies. Es decir, estas especies absorben luz a la longitud de onda utilizada (420 nm, absorción del $\text{P}(\text{VMo}_{11}\text{O}_{40})^{3-}$). Para eliminar dicha interferencia se preparará un **blanco** (sin fosfato) cuya absorbancia se restará de la del resto de las muestras.

Adicionalmente, es posible que la absorbancia del complejo se vea afectada **por efectos de matriz**. La matriz puede potenciar o atenuar la absorbancia de luz por el complejo, lo cual puede conducir a resultados erróneos. Para minimizar este efecto, aplicaremos el **método de adiciones estándar**, que consiste en la adición de cantidades crecientes del analito de interés (fosfato en nuestro caso) a una cantidad fija de muestra. Éste procedimiento resulta más efectivo que un **calibrado externo** (recta de calibrado con disoluciones patrón) cuando la matriz interfiere en la detección. En esta práctica estudiaremos la importancia de los efectos de matriz, determinando la concentración de fosfato mediante ambos métodos y comparando los resultados.

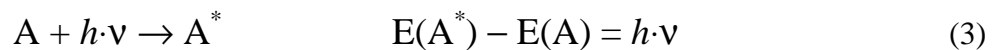
B. Espectrofotometría

La espectrofotometría es una de las técnicas experimentales más utilizadas para la detección específica de moléculas de distinta naturaleza (contaminantes, biomoléculas, etc) y estado de agregación (sólido, líquido, gas). El fundamento físico-químico de la espectrofotometría está relacionado con la capacidad de las moléculas de absorber energía luminosa y almacenarla en forma de energía interna. Esto permite que se inicien ciclos vitales de muchos organismos, entre ellos el de la fotosíntesis en plantas y bacterias.

La Mecánica Cuántica nos dice que la luz está compuesta de fotones cada uno de los cuáles tiene una energía:

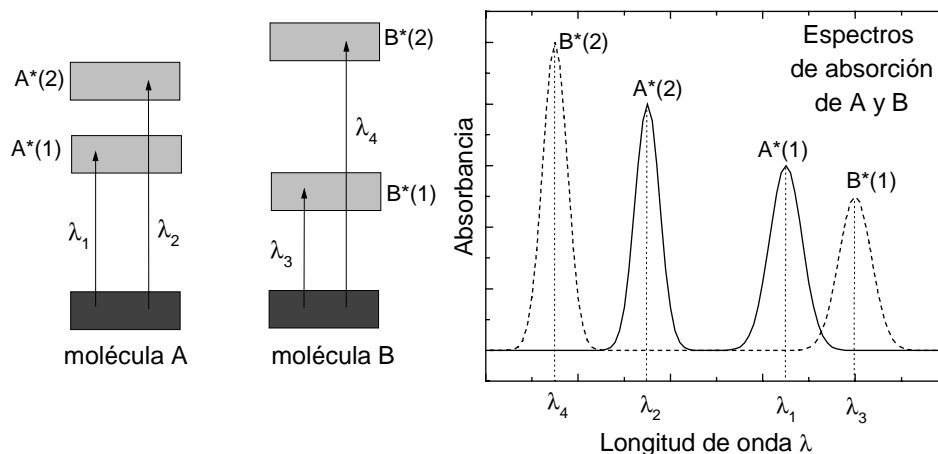
$$E_{\text{fotón}} = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda , \quad (2)$$

donde $h = 6.6 \cdot 10^{-34}$ J·s es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz, ν es su frecuencia y λ su longitud de onda. Cuando decimos que una molécula absorbe luz de longitud de onda λ , esto significa que la molécula absorbe *un fotón* de esa longitud de onda. En esta práctica estudiaremos la absorción de luz en el visible-ultravioleta cercano ($\lambda \approx 325\text{-}700$ nm). Cuando una molécula absorbe un fotón en este intervalo espectral, se excita pasando un electrón de un orbital del estado fundamental a un orbital excitado de energía superior. De esta manera la molécula almacena la energía del fotón:



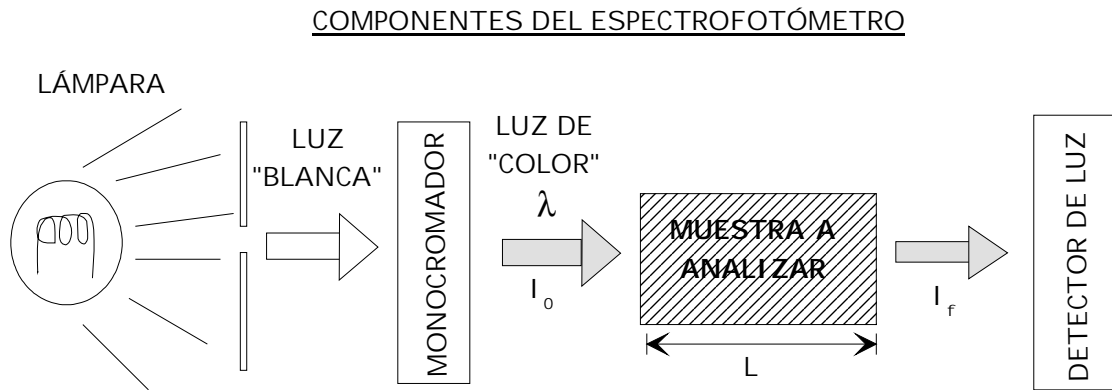
Como la energía se conserva, la diferencia de energía entre el estado excitado (A^*) y el fundamental de la molécula (A) debe ser exactamente igual a la energía del fotón. Cada molécula tiene una serie de estados excitados discretos (o bandas) que dependen de su estructura electrónica y que la distinguen del resto de moléculas. Como consecuencia, el **espectro de absorción**, es decir, la luz absorbida en función de la longitud de onda, constituye una verdadera señal de identidad de cada molécula. Dos moléculas distintas presentarán espectros de absorción distintos, como se representa esquemáticamente en la figura 1.

Figura 1: Hipotéticos espectros de absorción de dos moléculas distintas A y B



Un **espectrofotómetro** (figura 2) consta de una fente de luz "blanca" caracterizada por un espectro de emisión continuo en un intervalo amplio de longitudes de onda (en nuestro caso 350nm-900 nm). Un monocromador actúa como filtro óptico transmitiendo un haz de luz de longitud de onda fija λ e intensidad I_0 que penetra en la cubeta de análisis donde se encuentra la muestra. Un detector sensible a la luz mide la intensidad del haz a la salida I_f .

Figura 2: Esquema del espectrofotómetro



La intensidad del haz de luz se va atenuando a medida que atraviesa la cubeta con la muestra debido a la absorción de las moléculas. El ritmo de absorción depende de la intensidad inicial de luz y de la concentración de moléculas. De esta manera, cuando un haz de luz de intensidad I recorre una distancia dL en una muestra con una concentración de moléculas $[B]$, se produce una atenuación de intensidad dI dada por:

$$dI = -k [B] I dL \quad (4)$$

El significado de la constante de proporcionalidad k se discute más abajo. La expresión anterior se puede integrar de la siguiente forma:

$$\frac{dI}{I} = -k \cdot [B] \cdot dL \Rightarrow \int_0^L \frac{dI}{I} = -k \cdot [B] \cdot \int_0^L dL \Rightarrow \ln \frac{I_f}{I_0} = -k \cdot [B] \cdot L \quad (5)$$

lo cual da lugar a la **ley de Lambert-Beer** para la absorción de luz en un medio, que relaciona la intensidad a la salida de la muestra I_f , con la intensidad inicial I_0 , la concentración de moléculas y la distancia recorrida por la luz en la muestra, L :

$$I_f = I_0 \cdot 10^{-\epsilon \cdot [B] \cdot L} \quad (\epsilon = k / \ln 10) \quad (6)$$

El espectrofotómetro, en lugar de la intensidad, mide la **absorbancia A** que se define por:

$$A \equiv \log_{10} \frac{I_0}{I_f} = \epsilon \cdot [B] \cdot L \quad (7)$$

donde la constante ϵ es la denominada **absortividad molar**¹ (o también coeficiente de extinción), que en general depende de la longitud de onda de la luz incidente.

Como se puede observar, la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de moléculas en la muestra. Es decir **la representación de absorbancia frente a concentración sigue una recta de pendiente $m = \epsilon \cdot L$** . Esta ley de proporcionalidad se cumple para luz monocromática (de una longitud de onda dada) y disoluciones diluidas de las moléculas absorbentes (< 0.01M). Se encontrarán en general desviaciones cuando se realicen experimentos sobre muestras concentradas de analitos.

C. Métodos de calibrado: patrón externo y adiciones estándar

Una **curva de calibrado** representa la respuesta de un método analítico (señal detectada) sobre **muestras patrón** o estándar con concentraciones conocidas de analito. Se prepara además una **disolución blanco**, que contienen únicamente la **matriz**, es decir todos los reactivos y disolventes de la muestra salvo el analito de interés. En el intervalo de respuesta lineal del método analítico (dentro del cual la señal es proporcional a la concentración de analito), se obtiene una recta de calibrado a partir del procedimiento siguiente (ver figura 3):

- 1) Se representa la señal detectada corregida de la señal del blanco frente a la concentración de cada disolución patrón;
- 2) se realiza una regresión lineal de los puntos resultantes por el método de mínimos cuadrados (ver el apéndice de este guión). . **Se recomienda el uso de Excel para obtener la recta de ajuste**. La recta de calibrado $y = a x + b$ (x: concentración , y: señal) permite obtener la concentración de cualquier muestra problema a partir de la señal obtenida experimentalmente

Figura 3: Recta de calibrado a partir de patrones externos



¹ Nótese que la ley de Lambert-Beer se define en la ecuación (6) con una potencia de 10, en lugar de una exponencial (como correspondería a invertir la relación $\ln(I_t/I_0)$ de la ecuación (5). Para corregir este hecho basta recordar que $\ln x = (\ln 10) \log x$. De ahí la relación para la absortividad $\epsilon = k/\ln 10$.

El método alternativo de **adiciones estándar** consiste en añadir sobre la muestra problema cantidades crecientes conocidas de analito. De esta manera, todas las medidas se realizan sobre la misma matriz. Al representar la señal experimental frente a la concentración de analito *añadida* resulta una recta a partir de cuya pendiente y ordenada en el origen se obtiene la concentración de la muestra problema. El procedimiento se demuestra e ilustra en la figura 4.

Figura 4: Recta de calibrado a partir de adiciones estándar

Método de adiciones estándar (cuando es imposible aislar los efectos de matriz)

En el intervalo de respuesta lineal la señal S es proporcional a la concentración de analito

$$S = a(C_s + C_x) \quad \begin{array}{l} C_x: \text{concentración problema} \\ C_s: \text{concentración añadida} \end{array}$$

$$S = a(C_s + C_x) = a C_s + a C_x = a x + b$$

Recta de calibrado $y = a x + b$ ($y = S$, $x = C_s$, $b = a C_x$)

C_x se puede obtener de dos formas a partir de la recta:

- 1) $b/a = C_x$
- 2) extrapolación a $y = 0 \Rightarrow x = -b/a = -C_x$



3. Aparatos y material

Material

8 matraces aforados de 25 ml Probeta de 250 ml
1 matraz aforado de 100 ml Pipetas de 5 y 10 ml
Matraces aforados de 100ml y 1000 ml por banco (3-4 parejas)

Reactivos

Heptamolibdato amónico ortofosfato ácido potásico
Metavanadato amónico

5. Procedimiento experimental

A. Preparación de reactivos

1. Reactivo vanado-molibdico (única para todos): En unos 400 ml de agua destilada, disolver 20g de heptamolibdato amónico, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Preparar una segunda disolución de 0.5 g de metavanadato amónico, NH_4VO_3 , en 300 ml de agua y añadir 100 ml de ácido nítrico concentrado (con guantes y gafas de protección, en la campana extractora). Mezclar ambas disoluciones en un matraz aforado de un litro y enrasar con agua destilada.
2. Disolución patrón de ortofosfato (PO_4^{3-}) (1 g/l) (única para todos): Preparar 100 ml de disolución patrón en matraz aforado disolviendo la cantidad adecuada (cálculala) de KH_2PO_4 en agua destilada.
3. Disolución de trabajo de ortofosfato (0.1 g/l): Cada pareja prepara una disolución de trabajo pipeteando 10 ml de disolución patrón y enrasando a 100 ml con agua destilada en matraz aforado.

B. Calibrado externo

En matraces aforados de 25 ml se pipetea alícuotas de la disolución de trabajo de forma que la concentración final de fosfato sea de 3, 5, 10, 15 y 20 mg/l. Se agregan 10 ml de la disolución vanado-molibdato amónico a cada una de ellas y se enrasa con agua destilada. Agitar cada matraz para homogeneizar la disolución y dejar en reposo 10 minutos para que tenga lugar el desarrollo del color.

Preparar además un *blanco* (disolución con 10 ml de vanado-molibdato, sin fosfato).

C. Preparación de las muestras problema

Pipetear 5 ml de la disolución problema y pasarlos a un matraz aforado de 25 ml. Añadir 10 ml de la disolución vanado-molibdato y enrasar con agua destilada. Repetir este procedimiento otras 2 veces más para tener 3 muestras problema. Dejar reposar 10 minutos

D. Medidas de absorbancia

- Ajustar el espectrofotómetro para medidas de absorbancia a 420 nm
- Introducir el blanco en el aparato y ponerlo a cero.
- Medir finalmente la absorbancia a 420 nm de los patrones y de las 3 muestras.

- Construir la recta de calibrado y determinar la concentración de cada muestra problema.
- La concentración de fosfatos en la muestra problema original será el resultado de promediar los resultados de las tres medidas y aplicar el factor de dilución. El error se obtiene a partir de la dispersión de los datos: $\epsilon = \pm t \cdot (s/\sqrt{N})$, donde s es la desviación cuadrática y N el número de medidas realizadas.

E. Determinación de fosfato por el método de adiciones estándar

Con el fin de minimizar *efectos de matriz* se aplica el método de adiciones estándar. Para ello se pasan 4 alícuotas del mismo volumen de muestra problema en matraces de 25 mL. A 3 de esos matraces se les añade cantidades crecientes de la disolución de trabajo. A continuación se agregarán 10 ml de la disolución de vanado-molibdato y se enrasará con agua destilada. Dejar reposar 10 minutos.

Calcular las alícuotas de la muestra problema y las adiciones de forma que la concentración estimada de fosfato no exceda de 20 mg/l.

Medidas de absorbancias:

Poner a cero el espectrofotómetro con el mismo blanco del apartado anterior y medir la absorbancia a 420 nm de cada muestra.

Construir la recta de adiciones estándar y determinar la concentración de fosfatos. Aplicar el factor de dilución correspondiente.

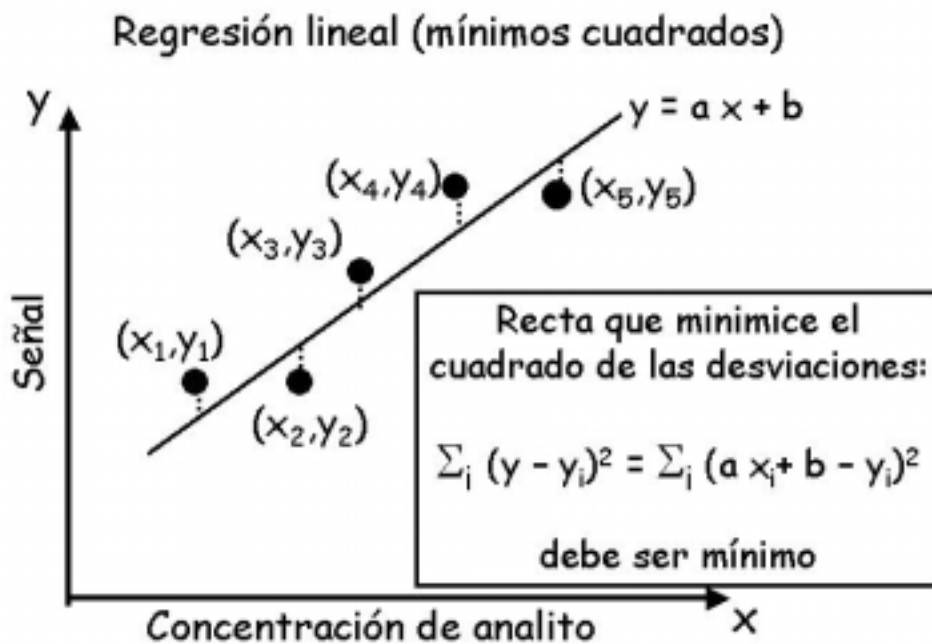
Para el cálculo de errores en este apartado, pedir el resultado obtenido a 2 parejas del mismo turno de prácticas y realizar los cálculos de la desviación estándar.

F. Presentación de resultados

1. Incluir todas las medidas de absorbancia y concentraciones de las disoluciones patrón de fosfato correspondientes en tablas.
2. Representar en gráficas independientes los datos experimentales de los dos calibrados realizados (*patrón externo* y *adiciones estándar*), así como cada una de las rectas por mínimos cuadrados (se recomienda el uso de Excel)
3. Para cada uno de los métodos utilizados (calibrado y adiciones estándar), expresar la concentración de fosfato resultante de la muestra problema junto con los errores absoluto y relativo de la determinación. Comparar ambos métodos y discutir los resultados.

6. Bibliografía

Daniel C. Harris, **Análisis Químico Cuantitativo** 2ª ed., Ed. Reverte. **Capítulos 4, 5 y 19**

Apéndice 1: Regresión lineal por mínimos cuadrados: Expresiones de cálculo

Regresión lineal:

$$y = (a \pm \Delta a) x + (b \pm \Delta b)$$

$a = \frac{C}{A}, \quad b = \bar{y} - a \bar{x}$	coeficiente de correlación
$\Delta a = \sqrt{\frac{R}{A \cdot (N-2)}}, \quad \Delta b = \Delta a \cdot \sqrt{\frac{D}{N}}$	$\rho = \frac{C}{\sqrt{A \cdot B}}$

definiciones

$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum x_i$	$\bar{y} = \frac{1}{N} \sum y_i$
$A = \sum (x_i - \bar{x})^2$	$B = \sum (y_i - \bar{y})^2$
$C = \sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$	$D = \sum (x_i)^2$
$R = \sum (ax_i + b - y_i)^2$	

Práctica 2

DETERMINACIÓN DE CALCIO Y MAGNESIO EN AGUAS POR COMPLEXOMETRÍA

1. Objetivo

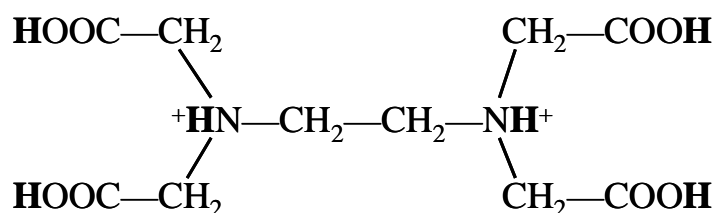
El objetivo de esta práctica es la determinación del contenido de calcio y magnesio de una muestra de agua (**dureza del agua**) empleando una valoración complexométrica.

La dureza del agua indica la cantidad total de iones alcalinotérreos (grupo 2) presentes en el agua y constituye un parámetro de calidad de las aguas de interés doméstico o industrial. En las aguas naturales, la concentración de calcio y magnesio es habitualmente muy superior a la del resto de alcalinotérreos, por lo que la dureza es prácticamente igual a $[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]$. Tradicionalmente, la dureza del agua se ha asociado a la capacidad de los cationes presentes en la misma para sustituir los iones sodio y potasio de los jabones, lo cual da lugar a grumos insolubles que pueden consumir una cantidad importante del jabón que se utiliza en la limpieza. El agua dura deja depósitos sólidos o costras (por ejemplo, carbonato cálcico) en las tuberías pudiendo llegar a obstruirlas. Sin embargo, la dureza del agua es beneficiosa para el riego porque los iones alcalinotérreos tienden a flocular las partículas coloidales del suelo (es decir favorecen la formación de agregados de dichos coloides) lo cual aumenta la permeabilidad del suelo al agua. La dureza del agua no se considera perjudicial para la salud humana.

2. Fundamento

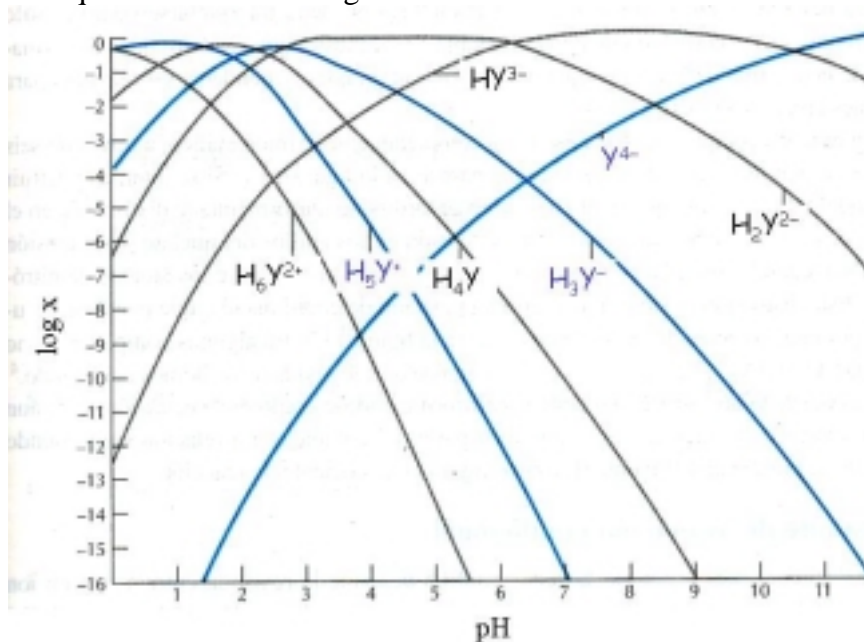
Las reacciones de formación de complejos pueden utilizarse en análisis volumétrico para la determinación de casi todos los iones metálicos. Como agentes complejantes se utilizan con asiduidad algunas aminas con grupos de ácido carboxílico. El **ácido etilendiamino-tetraacético** (abreviado **EDTA**) es el más ampliamente utilizado de esta clase de compuestos. Su estructura se muestra en la figura 1.

Figura 1: Estructura del EDTA. Los átomos de H ácidos se indican en negrita.

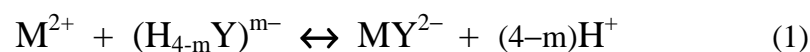


Como se puede observar, el EDTA es un sistema hexaprótico. El EDTA es un **ácido débil** para el cual $pK_1=0.0$, $pK_2=1.5$, $pK_3=2.0$, $pK_4=2.66$, $pK_5=6.16$, $pK_6=10.24$. Los cuatro primeros valores se refieren a los protones carboxílicos (que se perderán con mayor facilidad) y los dos últimos a los de amonio. Emplearemos las abreviaturas habituales H_6Y^{2+} , H_5Y^+ , H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , ..., genéricamente $(H_{4-m}Y)^{m-}$, para referirnos a las especies iónicas del EDTA con distinto grado de disociación (desprotonación). En la figura 2 se representa la fracción molar de estas especies en función del pH de la disolución.

Figura 2: Fracciones molares de los derivados iónicos del EDTA en función del pH. Nótese que las escalas son logarítmicas

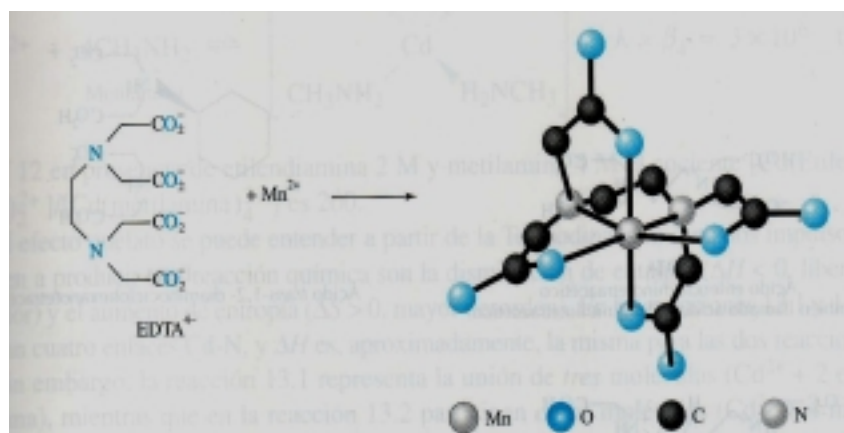


La desprotonación (pérdida de H^+ por hidrólisis) de los grupos carboxílicos y amonio en disolución hace posible la formación de complejos estables **1:1** entre el EDTA y una gran variedad de **iones metálicos multivalentes** M^{n+} ($n > 1$, no se incluyen los metales alcalinos: Li^+ , Na^+ , K^+ , ...). Para $n=2$ (en el caso de los alcalinotérreos) la reacción de complejación se puede resumir como sigue:



Por ejemplo, el EDTA totalmente desprotonado (Y^{4-}) con el manganeso (Mn^{2+}) forma un complejo hexacoordinado (MnY^{2-}) mediante enlaces con los cuatro hidrógenos y los dos nitrógenos, tal y como se representa en la figura 3.

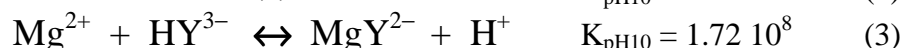
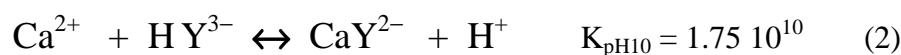
Figura 3: Complejo hexacoordinado EDTA-Mn



Atendiendo a la ecuación (1) y la figura 2, la formación de estos complejos estará condicionada por la concentración relativa de las distintos iones del EDTA y, por tanto, por el

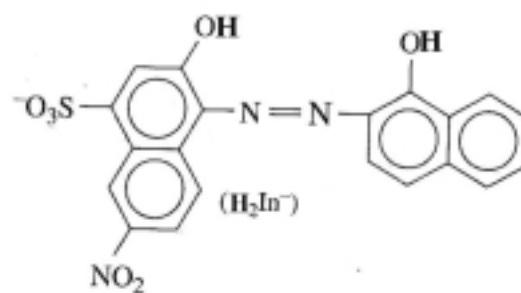
pH. Normalmente, el **control del pH** de la disolución y/o la adición de **agentes enmascarantes** (que impidan la asociación del EDTA con alguno de los cationes) permite controlar las interferencias y aumentar la selectividad en las valoraciones. En el caso del Ca^{2+} y el Mg^{2+} , sin embargo, las constantes de formación de los complejos están demasiado próximas entre sí como para poder valorar independientemente cada uno de ellos por lo que es común realizar la determinación conjunta de ambos (dureza total del agua).

En esta práctica, seguiremos un procedimiento habitual para la determinación de la dureza del agua mediante valoración con EDTA a pH 10 (controlado por un tampón de cloruro amónico/amoniaco) y con negro de eriocromo T como **indicador** (ver más abajo). Las reacciones de complejación con sus correspondientes constantes aparentes de equilibrio son:



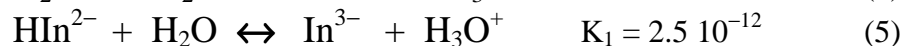
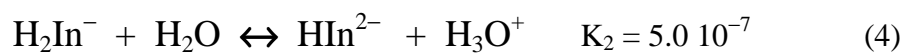
ya que a pH 10 la especie del EDTA que predomina es el HY^{3-} (ver figura 2). El pH no debe ser mucho más elevado de 10, ya que se produciría la precipitación de hidróxidos de los metales que se quieren valorar¹ y la reacción con el EDTA sería muy lenta. El magnesio, que de todos los cationes comunes multivalentes en muestras típicas de agua es el que forma el complejo menos estable con el EDTA, no se valora hasta que se ha añadido cantidad suficiente de reactivo para complejar los demás cationes de la muestra.

El punto de equivalencia en una valoración complexométrica se puede determinar mediante la adición de un **indicador** a la muestra que se compleje más débilmente que el EDTA con los cationes que se quieren valorar y que presente un cambio de color al romperse dicho complejo en presencia del EDTA. En la presente práctica utilizaremos como indicador **negro de eriocromo T**, un ácido débil cuyo color depende del pH de la disolución. Su comportamiento como ácido débil se puede describir a partir de las ecuaciones:



Indicador **negro de eriocromo T**

H_2In^- rojo HIn^{2-} azul MgIn^- rojo vino

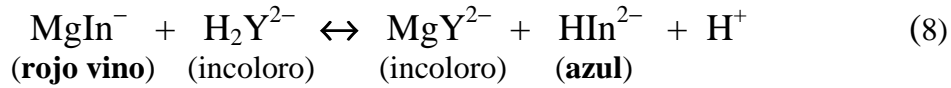


El H_2In^- es rojo (pH < 6), el HIn^{2-} es azul (pH 6 a 12) y el In^{3-} es amarillo anaranjado (pH > 12). Cuando se adiciona una pequeña cantidad del indicador negro de eriocromo T a la disolución de la muestra, ésta reacciona con ambos cationes dando productos de los cuales el más estable es el que origina el Mg^{2+} que da un color rojo vino:

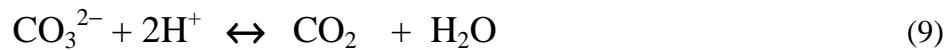


¹ De hecho, si la valoración se realiza a pH 13 sin amoniaco, la concentración de calcio se puede determinar por separado de la de magnesio, ya que el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ precipita y no reacciona con el EDTA.

ya que a pH 10 la especie del indicador que predomina es el HIn^{2-} . El EDTA se asocia antes con el Ca^{2+} , destruyendo el complejo CaIn^- . Finalmente, el EDTA se asocia con el Mg^{2+} . La detección del punto final se realiza empleando la siguiente reacción indicadora:



Con el fin de evitar la formación de carbonatos insolubles que retirarían cationes de la disolución, impidiendo su detección, las muestras se pueden hervir en medio ácido para eliminar los aniones carbonato en forma de CO_2 :



La concentración individual de calcio y magnesio (**durezas específicas**) se pueden determinar mediante eliminación por precipitación de uno de los dos cationes. En esta práctica precipitaremos el Ca^{2+} en forma de oxalato cálcico (CaC_2O_4).

3. Aparatos y material

Bureta con pie, pinzas y nueces	Matraz Erlenmeyer de 250 ml
Mechero Bunsen con trípode y rejilla	Matraz aforado 250 ml (por banco)
Vasos de precipitado de 100ml y 400 ml	Matraz aforado 500 ml (por banco)
Pipetas de 2 ml y 10 ml	Probeta 100 ml
Balanza analítica	pH-metro

4. Reactivos

Ácido etilen-diamino-tetraacético (EDTA)	Hidróxido sódico 0.1 M
Oxalato sódico	Ácido Clorhídrico 0.1 M
Cloruro amónico	Amoniaco concentrado
Negro de eriocromo T	Rojo de metilo

5. Procedimiento experimental

Preparación de la disolución de EDTA 0.01 M

Preparar cada pareja 250 ml de disolución aproximadamente 0.01 M de EDTA en forma de sal disódica hidratada ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$). Pese la cantidad de compuesto necesario y una vez hecha la disolución **calcule su concentración exacta**. Esta sal de EDTA se usa por su estabilidad, pureza y alta solubilidad en agua, y constituye un patrón tipo primario si previamente se deseca a 80°C para eliminar la humedad (no lo haremos en esta práctica).

Preparación de la disolución amortiguadora pH 10

Para compartir todas las parejas, preparar 250 ml de disolución amortiguadora pH=10. Para ello disolver 3.4 g de cloruro amónico en unos 150 ml de agua destilada. A continuación, en la campana extractora, añadir 30 ml de amoniaco concentrado y enrasar finalmente el matraz aforado al volumen final de 250 ml. Compruebe el pH con un pH-metro. El matraz con el tampón debe permanecer cerrado en la campana extractora debido al fuerte olor del amoniaco.

Determinación de la dureza total del agua

1. Monte la bureta y cárguela con la disolución de EDTA 0.01 M preparada previamente. Enrase la bureta abriendo la llave, asegurándose que en la punta inferior no quedan burbujas de aire.
2. Mida en una probeta 100 ml de la muestra de agua y páselos al matraz erlenmeyer.
3. Añada unas gotas de rojo de metilo. La muestra tomará un color amarillo. A continuación, acidifique la disolución con unas gotas de ácido clorhídrico 1 M. La disolución tomará color rojo.
4. Hierva suavemente la muestra para eliminar los carbonatos en forma de CO_2 . El color rojo debe permanecer durante todo el proceso. Si el indicador vira a amarillo, añada un par de gotas más de HCl.
5. Apague el mechero en cuanto empiece la ebullición. Deje enfriar la disolución, bien en reposo o enfriando el erlenmeyer con agua de grifo y neutralícela de nuevo a pH ~ 7 . Para ello, adicione NaOH 1 M gota a gota hasta el viraje del indicador a amarillo.
6. Adicione 2 mL de tampón y unas 4 gotas del indicador negro de eriocromo T. Valore la muestra con el EDTA hasta el viraje de marrón a verde oscuro (**nota:** en realidad el negro de eriocromo vira de rojo vino a azul oscuro pero la presencia del color amarillo del rojo de metilo altera estos colores).

7. Repita los pasos anteriores sobre 3 muestras del agua mineral que pretende analizar. El resultado final y el error se obtendrán a partir del promedio de las 3 medidas.

Determinación de la dureza específica magnésica y cálcica

1. Pase 100 ml de la muestra de agua al matraz erlenmeyer.
2. Añada unas gotas de rojo de metilo y acidifique la muestra con unas gotas de ácido clorhídrico 1 M. Finalmente añada una punta de espátula de oxalato sódico. Caliente la disolución hasta ebullición para eliminar carbonatos. De nuevo, vigile que el rojo de metilo no vira a amarillo. Si es así, añada más HCl.
3. Enfríe y neutralice la disolución añadiendo gotas de amoníaco 1 M hasta el viraje del indicador.
4. Deje la muestra en reposo unos 10 minutos y a continuación filtre la disolución (con papel de filtro y embudo) para retirar el oxalato cálcico que habrá precipitado.
5. Para evitar que se quede magnesio retenido, vierta pequeñas porciones de agua destilada sobre el filtro con el precipitado y recoja el líquido filtrado junto con el filtrado principal.
6. Adicione 5 ml del tampón pH 10 y unas gotas de negro de eriocromo T
7. Valore la muestra con el EDTA como en el apartado anterior
8. Repita los pasos anteriores sobre 3 muestras del agua mineral que pretende analizar.

Cálculos

La dureza del agua se expresa, por lo general, por el número equivalente de mg de CaCO_3 por litro que producen el mismo número de cationes que los totales presentes en la muestra. Así, si $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] = 1 \text{ mmol/L}$ ($1 \text{ mmol/L} = 10^{-3} \text{ M}$), diremos que la dureza es 100 mg/L de CaCO_3 (1 mmol/L de CaCO_3). Un agua de dureza inferior a 60 mg de CaCO_3 por litro se considera “blanda”. Si la dureza es superior a 270 mg/l el agua se considera “dura”.

1. Calcule la dureza total (promedio del experimento 1), la dureza específica magnésica (promedio del experimento 2) y la dureza específica cálcica (resta de los valores medios de las durezas total y magnésica). Exprese el valor de las 3 durezas (en mg/L de CaCO_3) junto con el error experimental correspondiente. Recuerde que el error de las medidas directas se obtiene a partir de la dispersión de los datos: $\epsilon = \pm t \cdot (s/\sqrt{N})$, donde s es la desviación cuadrática y N el número de medidas realizadas.
2. Convierta los valores de las concentraciones en peso de ambos cationes (mg/L de Ca^{2+} y Mg^{2+}) proporcionados en la etiqueta del agua mineral analizada, en durezas específicas cálcica y magnésica (mg/L de CaCO_3). Compare estos 2 datos con los resultados de su experimento.

6. Bibliografía

Daniel C. Harris, **Análisis Químico Cuantitativo** 2ª edición, Ed. Reverte. **Capítulo 13**

Práctica 3

DETERMINACIÓN DE ÁCIDOS Y BASES POR VALORACIÓN PH-MÉTRICA

1. Objetivo

Aprendizaje de las técnicas de valoración ácido-base y aplicación de los conceptos de equilibrio termodinámico en disoluciones de ácidos y bases fuertes y/o débiles.

Se compararán la metodologías de determinación de punto final por pH-metría y mediante indicadores, en valoraciones de ácidos y bases de distinto carácter. Se utilizará carbonato sódico (una base diprótica) como patrón primario para estandarizar una disolución de HCl y se realizará finalmente una valoración de una disolución problema de naturaleza básica inicialmente desconocida.

Una de las propiedades más importantes de una disolución acuosa es su concentración en ion hidrógeno (H^+ o H_3O^+), que en general se expresa en términos del $pH = -\log[H^+]$ (no debemos olvidar que una definición rigurosa del pH debe hacerse en términos de actividades en lugar de concentraciones, tal y como se explica en el apéndice de este guión). El ion H^+ ejerce un gran efecto sobre la solubilidad de muchas especies inorgánicas y orgánicas, sobre la naturaleza de especies y complejos iónicos presentes en una disolución, y sobre la velocidad de muchas reacciones químicas llevadas a cabo en este medio. En general, la alteración artificial del pH de cualquier ecosistema (por lluvia ácida, o vertido de contaminantes, por ejemplo) es altamente perjudicial para los seres vivos que lo habitan. De hecho, la gran mayoría de los medios biológicos contienen reguladores de pH (tampones) en su composición.

2. Fundamento

El **análisis volumétrico** consiste en la determinación del volumen de una disolución conocida (disolución patrón de valorante) que reacciona con otra disolución de la sustancia a analizar (analito). El análisis volumétrico se puede realizar con numerosas reacciones químicas, que se pueden agrupar en varios tipos principales: reacciones de **neutralización** (o ácido-base, como la que nos ocupa), de **oxidación-reducción**, de **precipitación** y de **formación de complejos** (ver práctica 2).

El método de valoración se basa en la adición de una cantidad de disolución patrón que sea estequiométricamente equivalente a la sustancia objeto de la determinación, con la cual reacciona: esta condición se alcanza en el **punto de equivalencia**. Por ejemplo, en el caso genérico $aX + bY \leftrightarrow cZ$, cada mol de analito X en la disolución reaccionará con b/a moles del valorante Y. El **punto final** en la valoración corresponde a la variación de alguna propiedad física del sistema que se utiliza para detectar el término de la valoración. Entre las propiedades más habituales de punto final se encuentran el seguimiento del pH de la disolución con un pH-metro, el cambio de color debido al exceso de algún reactivo o a algún indicador (detectable bien a simple vista o con un espectrofotómetro), el enturbiamiento de la disolución por la formación de una fase insoluble (y consecuente aumento de la dispersión de luz, por ejemplo) o cambios en la conductividad eléctrica de la disolución.

Valoración ácido-base

Cuando se desea determinar la concentración de un ácido o una base en una disolución, éstos se hacen reaccionar con una base o un ácido patrón, respectivamente, cuya concentración es conocida con precisión (es decir, con una incertidumbre menor al error asociado al método de valoración). **En el punto de equivalencia se produce un cambio brusco del pH**, que se puede determinar empleando un indicador, o bien un pH-metro, como se explica abajo en más detalle. Cuando la reacción se produce entre un ácido o una base fuertes, el pH correspondiente al punto de equivalencia será 7. Si un ácido débil se valora con una base fuerte, el pH del punto de equivalencia es mayor que 7 (hidrólisis del anión conjugado del ácido, que actuará como una base débil, aunque tanto más fuerte cuanto más débil sea el ácido). Por el contrario, si una base débil se valora con un ácido fuerte, el pH del punto de equivalencia es menor que 7 (hidrólisis del catión conjugado de la base, que actuará como un ácido débil, aunque tanto más fuerte cuanto más débil sea la base).

En el apéndice de éste guión aparecen resumidas las principales expresiones para el cálculo del pH en disoluciones de ácidos y bases fuertes y débiles, así como a lo largo de una valoración típica. El apéndice incluye, en particular, el caso de ácidos y bases dipróticos.

Determinación del punto final con un indicador

Un indicador ácido-base es, en general, un ácido débil o una base débil que presenta colores diferentes en su forma disociada y sin disociar. Los indicadores tienen un carácter más débil como ácido o como base que aquéllos que intervienen en la valoración, de modo que no reaccionan eficientemente con el agente valorante ni con el analito valorado hasta que el proceso de neutralización ha concluido. Una vez que se alcanza el punto de equivalencia, el indicador reacciona con el valorante en exceso alterando alguna propiedad física, en general el color, de la disolución. El punto final de la valoración debe ser el primer cambio neto de color detectable que permanezca durante al menos unos 30 segundos. Es posible determinar la diferencia entre el punto final y el punto de equivalencia mediante la **valoración de un blanco**, es decir la determinación del volumen de valorante que se debe añadir a una disolución acuosa sin el analito problema para observar el viraje del indicador. Se deben usar cantidades pequeñas de indicador para no introducir errores por consumo de reactivos.

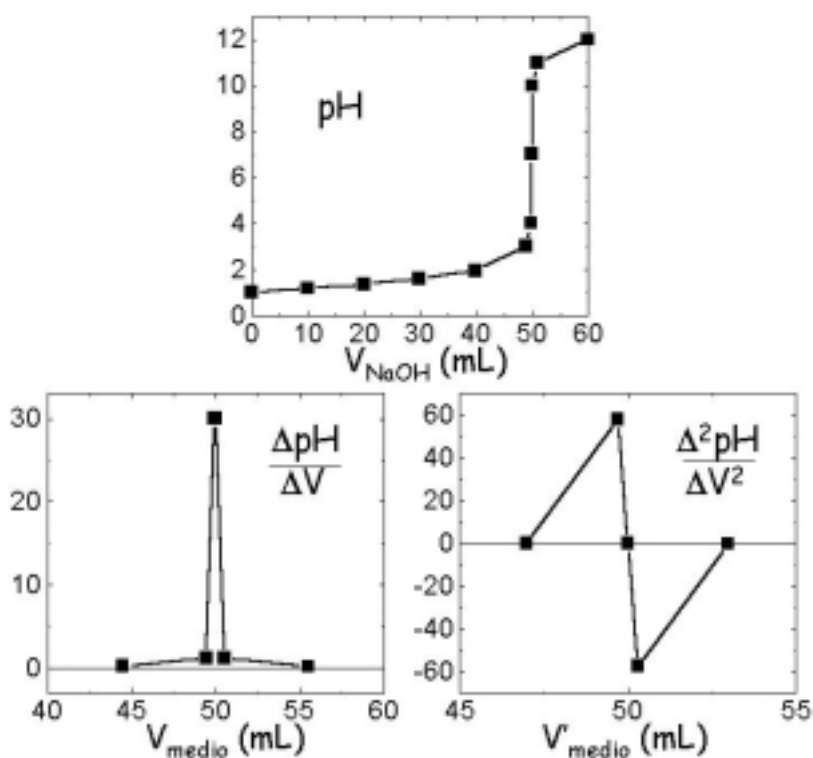
El empleo correcto de indicadores ácido-base requiere que el intervalo de viraje de color del indicador contenga el punto de equivalencia, de forma que éste y el punto final (aquél en el que se produce el cambio de color del indicador) coincidan lo más posible. Más adelante en el guión se proporcionan los colores e intervalos de viraje de varios indicadores, entre los que se encuentran los que utilizaremos en esta práctica.

Seguimiento de la curva de valoración con pH-metro

Cuando la valoración ácido-base se realiza con el pH-metro, se registran lecturas del **pH** con este instrumento **en función del volumen de valorante añadido**, y el punto final se obtiene en la representación gráfica de la primera de estas magnitudes, el pH, en función de la otra, el volumen de valorante. El punto final corresponde a la posición de mayor pendiente de la curva (casi vertical) al producirse el cambio brusco de pH que acompaña a la neutralización completa del analito (ver la figura 1).

Tabla 1 y figura 1: Valoración pH-métrica ideal de 50 mL de HCl 0.1 M con NaOH 0.1 M. Los valores de la tabla son ideales en los que se ha ignorado el error aleatorio de la valoración. Por ejemplo, el cero de la segunda derivada que proporciona el punto final de la valoración no se suele observar. En un experimento real se observará un cambio de signo de la segunda derivada. El punto final se obtiene entonces a partir del corte con el eje x resultante de la interpolación de los puntos experimentales.

pH	V _{NaOH} (mL)	$\Delta\text{pH}/\Delta V$	V _{medio} (mL)	$\Delta^2\text{pH}/\Delta^2V$	V' _{medio} (mL)
1.00	0				
1.18	10.0				
1.37	20.0				
1.60	30.0				
1.95	40.0	0.12	44.50		
3.00	49.0	1.11	49.45	+0.20	47.0
4.00	49.9	30.0	49.95	+57.8	49.7
7.00	50.0	30.0	50.05	0	50.0
10.0	50.1	1.11	50.55	-57.8	50.3
11.0	51.0	0.11	55.50	-0.20	53.0
12.0	60.0				



Una forma eficiente para localizar el punto de equivalencia de la valoración consiste en representar la variación de pH por unidad de volumen, $\Delta\text{pH}/\Delta V$, frente al volumen añadido a lo largo de la valoración. La magnitud $\Delta\text{pH}/\Delta V$ representa la pendiente de la curva de valoración pH frente a V en cada punto y, de hecho, en el límite $\Delta V \rightarrow 0$ tendería a la primera derivada de dicha curva. El valor máximo (en cúspide) de $\Delta\text{pH}/\Delta V$ proporciona el punto final buscado (ver figura 1). Los valores necesarios para realizar la representación de $\Delta\text{pH}/\Delta V$ se obtienen, una vez completada la curva de valoración pH-métrica, dividiendo la diferencia entre valores contiguos de pH por la correspondiente diferencia de volúmenes. Cada punto de $\Delta\text{pH}/\Delta V$ se representa frente al valor medio del volumen para el que ha sido calculado (ver tabla 1 y figura 1).

En general es difícil localizar exactamente el punto final a partir de $\Delta\text{pH}/\Delta V$ y se hace necesario recurrir a la segunda derivada, $\Delta^2\text{pH}/\Delta V^2 = \Delta y/\Delta V$ (donde $y = \Delta\text{pH}/\Delta V$), que se obtiene a partir de la curva $\Delta\text{pH}/\Delta V$ de igual manera que ésta última se obtuvo a partir de la curva de pH. En el punto final, la segunda derivada estrictamente diverge pasando de $+\infty$ a $-\infty$ lo que se observa experimentalmente como un cambio de signos en el cociente de incrementos y se puede interpolar para el valor 0 (ver tabla 1 y figura 1).

En la tabla 1 y figura 1 anteriores se ilustra un ejemplo que muestra como se realizan estos cálculos para el caso de una valoración de 50 mL de HCl 0.1 M con NaOH 0.1 M.

Patrones primarios

En una valoración volumétrica, la disolución valorante o bien debe ser un patrón primario, o bien debe ser a su vez previamente estandarizado mediante una valoración con un patrón primario. Una sustancia patrón tipo primario debe cumplir una serie de requisitos de estabilidad y pureza que permitan la preparación de disoluciones de concentración conocida con precisión. Entre otras condiciones, debe tener una pureza del 99.9% o más y ser estable al calor y al vacío (ya que en general debe secarse para eliminar trazas de agua), no ser higroscópicas y ser estables en disolución

Valoración de un ácido fuerte con carbonato sódico

Los ácidos se estandarizan frecuentemente a partir de una valoración con carbonato sódico como patrón primario. El carbonato sódico es una base diprótica que se hidroliza en dos etapas:



Las constantes K_{a1} , K_{a2} se refieren a las constantes de hidrólisis del hipotético H_2CO_3 ; HCO_3^- es el ácido conjugado del CO_3^{2-} y H_2CO_3 lo es del HCO_3^- . El ácido carbónico H_2CO_3 no es una especie estable y se descompone para formar CO_2 en la disolución.

El carbonato sódico puede valorarse para dar dos puntos finales correspondientes a las adiciones escalonadas de protones según las reacciones (1) y (2). Un primer punto final alrededor de pH 8.3 corresponde a la conversión del carbonato en hidrógeno carbonato

(reacción (1)); el **segundo punto final, alrededor de pH 3.8**, correspondería a la formación de ácido carbónico H_2CO_3 ($\rightarrow\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$). **En la estandarización de ácidos se utiliza este último punto final ya que va acompañado por una mayor variación de pH y proporciona, por tanto, una mayor sensibilidad a la valoración.**

Aunque no lo haremos en esta práctica (por falta de tiempo), se puede conseguir que el segundo punto final sea todavía más pronunciado realizando la **valoración por retroceso** tras neutralizar todo el carbonato sódico con un exceso de HCl. En este caso, se añade HCl en exceso superando el segundo punto final y a continuación se hierve suavemente la disolución para eliminar el ácido carbónico en forma de vapor de CO_2 . Finalmente se valora el exceso de HCl con una base fuerte previamente estandarizada.

Toda valoración ácido-base debe comenzar, si es posible, con una **estimación del volumen de valorante necesario para realizar la neutralización** del analito (ácido o básico) de la muestra. Si la estequiometría de la valoración es conocida, la estimación es inmediata. En el caso de la valoración de carbonato con un ácido fuerte monoprótico como el HCl la reacción global de la valoración es:



Se necesitan por tanto 2 moles de ácido por cada mol de carbonato en la disolución. Por tanto, el volumen de ácido necesario para la valoración hasta el segundo punto final vendrá dada por:

$$V_{\text{ácido}} \cdot M_{\text{ácido}} = 2 \cdot V_{\text{carbonato}} \cdot M_{\text{carbonato}} \quad (5)$$

En la V son volúmenes y M son las molaridades del ácido y el carbonato sódico, respectivamente.

3. Aparatos y material

Balanza analítica	Balanza granatario
pH-metro	Probeta 50 mL
Bureta con soporte	Mechero, rejilla y trípode
3 matraces aforados de 250 mL	2 vasos de precipitado de 250 mL
2 vasos de precipitado de 100 mL	

4. Reactivos

Ácido clorhídrico concentrado	Carbonato sódico
Verde de bromocresol	Rojo de metilo
Fenolftaleína	

Puntos de viraje de los indicadores ácido-base utilizados

Indicador	pH de viraje	Color ácido	Color básico
Verde de bromocresol	3.8-5.4	amarillo	azul
Rojo de metilo	4.2-6.3	rojo	amarillo
Fenolftaleína	8.2-9.8	incolore	rosa

5. Procedimiento experimental

5.1 Preparación de reactivos

- a) **Disolución de Na_2CO_3 :** Prepare 250 mL de disolución del patrón primario carbonato sódico **0.08 M**. Calcule la masa de sólido que necesite y pese en una balanza analítica (precisión 0.1 mg) una cantidad de carbonato aproximadamente igual al valor calculado. Prepare la disolución en un matraz aforado y calcule finalmente su concentración exacta a partir del peso del reactivo utilizado.
- b) **Disolución de HCl:** preparar 250 mL de HCl **aproximadamente 0.2 M** a partir de ácido clorhídrico concentrado. Antes de empezar la preparación calcule el volumen de HCl concentrado necesario para preparar la disolución. No es necesario medir los volúmenes de ácido o de agua de forma exacta, ya que esta disolución se va a estandarizar con el carbonato (patrón primario). No obstante, utilice una pipeta adecuada para traspasar el ácido concentrado al matraz aforado de 250 mL. **Realice esta operación en la campana extractora usando guantes de protección.** Enrase finalmente el matraz con agua destilada.

5.2 Estandarización de la disolución de HCl

- a) Calibrado del pH-metro: seguir el manual de instrucciones del aparato para su calibración con tampones patrón de pH 7 y pH 4.

El electrodo del pH-metro se deteriora si se roza o si queda expuesto al aire y debe permanecer sumergido en agua destilada cuando el aparato no se utilice.

- b) Lavado y llenado de la bureta: con la llave de la bureta cerrada, llenar la bureta con HCl. Abrir la llave hasta vaciar la bureta y desechar el HCl utilizado. Volver a llenar la bureta (con la llave cerrada) por encima del comienzo de la escala graduada. Enrasar al cero de la escala abriendo la llave suavemente. Asegurarse de que la punta terminal de la bureta queda llena de ácido, sin burbujas de aire.

- c) Pasar 50 mL de carbonato sódico a un vaso de precipitados de 250 mL y añadir unas gotas de indicador fenolftaleína. Introducir el electrodo y el sensor de temperatura del pH-metro en la disolución con cuidado de no rozarlos con el fondo o las paredes del vaso. Tomar el valor del pH de la disolución de carbonato.

- d) Comenzaremos la valoración tomando valores del pH tras adiciones de 1 o 2 mL de HCl hasta las inmediaciones del volumen estimado para el primer punto final. Se agitará en círculos la disolución a la vez que se añade el ácido, con cuidado **de no rozar el electrodo del pH-metro con el vaso. Al acercarnos al primer punto final (unos mL antes), las adiciones de ácido se harán gota a gota**, anotando el pH cada pocas décimas de mL hasta el punto de cambio del color de rosa a incoloro de la fenolftaleína (colocar una hoja de papel blanco bajo el vaso para visualizar mejor dicho cambio). Anotar el pH del punto final y **seguir añadiendo gota a gota y anotando el pH hasta la total desaparición del color del indicador.**

- c) Seguir añadiendo poco a poco valorante hasta haber superado completamente el primer punto final. Entonces, añadir unas gotas de indicador verde de bromocresol y continuar la valoración con nuevas adiciones de 1 o 2 mL hasta las cercanías del segundo punto final. Inicie una nueva serie de adiciones gota a gota detectando el punto final por el cambio de color azul a verde del indicador.
- d) Siga realizando medidas de pH tras adiciones de HCl pequeñas (décimas de mL) justo después de haber superado el segundo punto final y después mayores (1 mL) hasta un exceso de unos 2 ó 3 mL de ácido.

Nota: En caso de no haber medido correctamente la curva de valoración en el entorno de ambos puntos finales (por haber añadido HCl demasiado deprisa) se deberá realizar una nueva valoración.

5.3 Valoración de la disolución problema

Determinar primero con el indicador adecuado si la disolución problema es ácida o básica. A continuación, comprobar este hecho midiendo el pH de la disolución problema con el pH-metro.

Si se confirma el pH básico de la muestra problema, proceder a su valoración con HCl. Como se desconoce el volumen de valorante necesario para la neutralización, se realizará una **primera valoración rápida** con adiciones de varios mililitros cada vez, hasta la observación del punto final con un indicador adecuado.

A continuación se repite la valoración sistemática con el pH-metro midiendo la curva de valoración completa (pH frente a volumen de valorante añadido) con adiciones gota a gota en las inmediaciones del punto final hasta bien superado éste. Siga añadiendo hasta superar el punto final en 2 ó 3 mililitros.

5.4 Presentación de resultados y cálculo de concentraciones

Realizar los siguientes pasos para cada una de las valoraciones de los experimentos descritos en los apartados 5.2 y 5.3:

- 1) Presentar en una tabla y representar en gráficas separadas, los valores del pH y de sus dos primeras derivadas frente a volumen de valorante añadido. Tomar como modelo el ejemplo de la tabla 1 y figura 1 de este guión de prácticas.
Se recomienda el uso del programa Excel para el cálculo de derivadas y representación gráfica.
- 2) A partir de los resultados numéricos y gráficos obtenidos, determinar la concentración de la disolución de HCl (utilizar el segundo punto de equivalencia).
- 3) Calcular finalmente del mismo modo la concentración de la muestra problema. Discutir si la sustancia problema es una base fuerte o débil y determinar su pK.
- 4) Utilizar las expresiones del Apéndice para calcular teóricamente el pH en algunos puntos de cada una de las curvas de valoración. El cálculo teórico del pH se hace

una vez conocidas las concentraciones del ácido y la base implicadas en la valoración y utilizando éstas en las fórmulas del apéndice. Basta con calcular un punto en cada zona característica de la curva de valoración. Finalmente, incluir los valores teóricos en las tablas y gráficas del apartado 1 para su comparación con los resultados experimentales.

6. Bibliografía

D.C. Harris, **Análisis Químico Cuantitativo** 2ª ed., Reverte. **Capítulos 8, 9, 10, 11, 12**

Apéndice 1: Equilibrio ácido-base y cálculo del pH

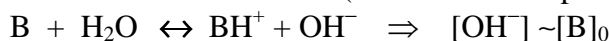
A. Equilibrio de hidrólisis de ácidos y bases

La notación $[X]_0$ en los apartados A2 y A3 denota la concentración inicial de ácido o base en la disolución, esto es, la concentración (de no equilibrio) existente previamente al transcurso de las reacciones de hidrólisis y/o neutralización.

a) disolución de un **ácido fuerte** (disociación completa)



b) disolución de una **base fuerte** (disociación completa)

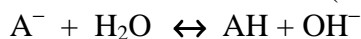


c) disolución de un **ácido débil** (disociación incompleta, constante equilibrio K_a)



$$\text{a menudo } [\text{AH}] \sim [\text{AH}]_0 \Rightarrow [\text{H}^+] \sim \sqrt{K_a [\text{AH}]_0}$$

d) disolución de una **base débil** (disociación incompleta, constante equilibrio K_b)



$$\text{a menudo } [\text{A}^-] \sim [\text{A}^-]_0 \Rightarrow [\text{OH}^-] \sim \sqrt{K_b [\text{A}^-]_0}$$

e) **pares conjugados** de ácidos y bases débiles

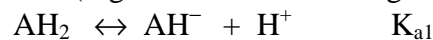


$$K_a \cdot K_b = K_w = 10^{-14}$$

f) **Tampón**: disolución de pares conjugados (A^-/AH)

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log ([\text{A}^-]/[\text{AH}])$$

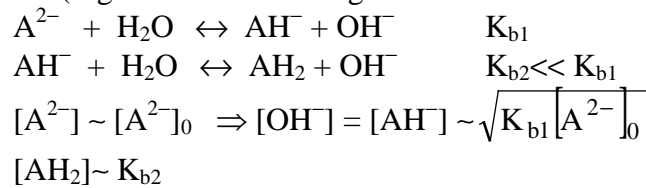
g) **ácido diprótico** (segunda disociación en general mucho más débil que la primera)



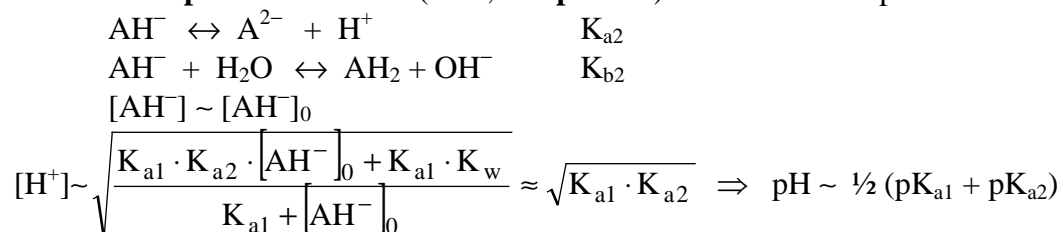
$$[\text{AH}_2] \sim [\text{AH}_2]_0 \Rightarrow [\text{H}^+] = [\text{AH}^-] \sim \sqrt{K_{a1} [\text{AH}_2]_0}$$

$$[\text{A}^{2-}] \sim K_{a2}$$

h) **base diprótica** (segunda hidrólisis en general mucho más débil que la primera)



i) disolución de la **especie intermedia** (AH^- , **anfiprótica**) de un sistema diprótico



j) **pares conjugados** de ácidos y bases débiles **dipróticos**

$$K_{a1} \cdot K_{b2} = K_{a2} \cdot K_{b1} = K_w$$

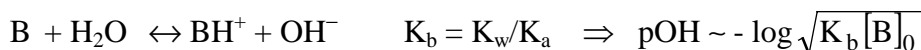
k) **Tampones** con pares conjugados de sistemas dipróticos

$$\text{pH} = \text{p}K_{a1} + \log ([AH^-]/[AH_2]) = \text{p}K_{a2} + \log ([A^{2-}]/[AH^-])$$

B. Curvas de valoración ácido-base (pH vs. Volumen)

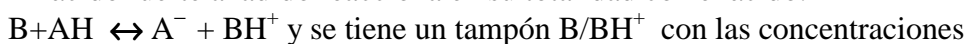
Valoración de una base débil con un ácido fuerte

1) antes de comenzar:



2) antes del punto de equivalencia, después de añadir $n(AH)$ moles de ácido.

El ácido fuerte añadido reacciona en su totalidad con el ácido:

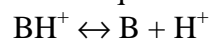


$$\text{moles: } n(B) = n(B)_0 - n(AH) \quad \text{concentración: } [B] = n(B)/V_T$$

$$\text{moles: } n(BH^+) = n(AH) \quad \text{concentración: } [BH^+] = n(BH^+)/V_T$$

$$\Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_a + \log ([B]/[BH^+]) \quad (K_a = K_w/K_b: BH^+ \leftrightarrow B + H^+)$$

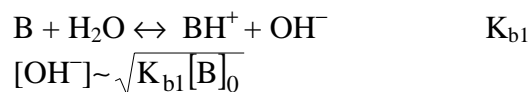
3) en el punto de equivalencia (disociación del ácido conjugado)



$$\text{a menudo } [BH^+] \sim [B]_0 \Rightarrow [H^+] \sim \sqrt{K_a [B]_0}$$

4) después del punto de equivalencia, después de añadir $n(AH)$ moles totales de ácido:

$$\text{moles: } n(H^+) = n(AH) - n(B)_0 \quad \text{concentración: } [H^+] = n(H^+)/V_T$$

Valoración de una base diprótica con un ácido fuerte**1) Antes de comenzar la valoración:****2) Antes del primer punto de equivalencia**, después de añadir $n(\text{AH})$ moles de ácido.

El ácido fuerte añadido reacciona en su totalidad con la base: $\text{B} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{BH}^+$, y se tiene un tampón B/BH^+

moles: $n(\text{B}) = n(\text{B})_0 - n(\text{AH})$ concentración: $[\text{B}] = n(\text{B})/V_T$

moles: $n(\text{BH}^+) = n(\text{AH})$ concentración: $[\text{BH}^+] = n(\text{BH}^+)/V_T$

$$\Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_{a2} + \log([\text{B}]/[\text{BH}^+])$$

3) En el primer punto de equivalencia (especie intermedia anfiprótica BH^+)

$$\text{pH} \sim \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$$

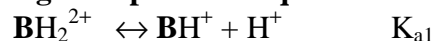
4) Antes del segundo punto de equivalencia, después de añadir $n(\text{AH})$ moles de ácido totales (desde el principio de la valoración, el número de moles de base añadidos hasta el primer punto de equivalencia lo denotaremos $n(\text{AH})_1$).

El ácido añadido reacciona en su totalidad con la base: $\text{BH}^+ + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{BH}_2^{2+}$, y se tiene un tampón $\text{BH}^+/\text{BH}_2^{2+}$

moles: $n(\text{BH}^+) = n(\text{B})_0 - (n(\text{AH}) - n(\text{AH})_1)$ concentración: $[\text{BH}^+] = n(\text{BH}^+)/V_T$

moles: $n(\text{BH}_2^{2+}) = n(\text{AH}) - n(\text{AH})_1$ concentración: $[\text{BH}_2^{2+}] = n(\text{BH}_2^{2+})/V_T$

$$\Rightarrow \text{pH} = \text{p}K_{a1} + \log([\text{BH}^+]/[\text{BH}_2^{2+}])$$

5) En el segundo punto de equivalencia (hidrólisis del ácido conjugado BH_2^{2+})

$$n(\text{BH}_2^{2+}) \approx n(\text{AH})/2 = n(\text{B})_0 \quad [\text{BH}_2^{2+}] = n(\text{BH}_2^{2+})/V_T \quad [\text{H}^+] \sim \sqrt{K_{a1}[\text{BH}_2^{2+}]}$$

6) Después del segundo punto de equivalencia, tras añadir $n(\text{AH})$ moles totales de ácido

moles: $n(\text{H}^+) = n(\text{AH}) - 2 n(\text{B})_0$ concentración $[\text{H}^+] = n(\text{H}^+)/V_T$

Recordemos que en todas las expresiones anteriores V_T denota el volumen total de la disolución en cada momento (disolución inicial problema más valorante añadido)

Apéndice 2: Actividad Química

El estudio del equilibrio ácido-base debe hacerse en rigor en términos de las **actividades** de las distintas especies, en lugar de sus concentraciones. Aunque hemos obviado este aspecto, por simplicidad, a lo largo de guión, conviene repasar brevemente sus implicaciones que pueden ser muy relevantes en sistemas reales, por ejemplo geoquímicos o bioquímicos, en los que la concentración de iones en disolución es elevada.

La actividad A_X de una especie química X en un estado termodinámico dado, se define a partir del llamado coeficiente de actividad, γ , una magnitud dependiente del estado de agregación y de las variables termodinámicas del sistema, como presión y temperatura, y que relaciona a aquella con la concentración: $A_X = \gamma [X]$ (ver lección 8 del libro de Harris). De manera un poco más rigurosa, las definiciones de pH y de la constante de disociación del agua, K_W , vienen dadas por:

$$\text{pH} = -\log A_{\text{H}^+} = -\log (\gamma [\text{H}^+]) = -\log [\text{H}^+] - \log \gamma \quad (\text{a1})$$

$$K_W = A_{\text{H}^+} A_{\text{OH}^-} = \gamma_{\text{H}^+} [\text{H}^+] \gamma_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] \quad (\text{a2})$$

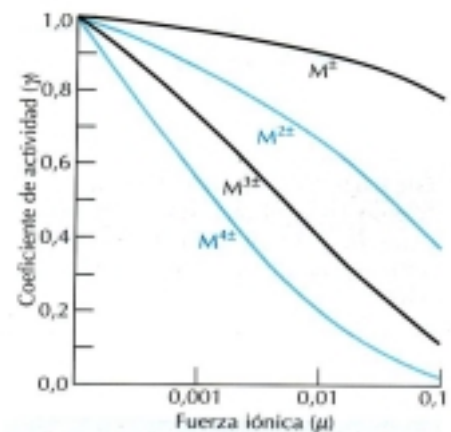
Para iones en disolución, el coeficiente de actividad depende de su carga eléctrica, de su tamaño (definido por su radio de hidratación, α , que incluye el ion más las moléculas de agua estrechamente unidas a él). El coeficiente de actividad depende además de la presencia de otros iones en la disolución, que se puede caracterizar por la llamada fuerza iónica μ :

$$\mu = \frac{1}{2} (c_1 \cdot z_1^2 + c_2 \cdot z_2^2 + \dots) = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2 \quad (\text{a3})$$

donde c_i y z_i son, respectivamente, la concentración molar y la carga de las distintas especies iónicas presentes en la disolución. El coeficiente de actividad de iones en disolución se puede calcular a partir de la **ecuación expandida de Debye-Hückel**:

$$\log \gamma = \frac{-0.509 \cdot z^2 \sqrt{\mu}}{1 + \alpha \sqrt{\mu} / 305} \quad (\text{en agua a } 25^\circ\text{C}) \quad (\text{a4})$$

Como se puede observar en la figura, los iones con cargas múltiples poseen en general coeficientes de actividad alejados de 1, especialmente al aumentar la fuerza iónica del medio.



En el caso particular de los iones H^+ y OH^- (radios de hidratación $\alpha \approx 900$ pm y 350 pm, respectivamente), los coeficientes de actividad son $\gamma \approx 1$ en agua pura, pero descienden a $\gamma \approx 0.8$, por ejemplo, en disolución salina de KCl 0.1 M (la disolución de la sal aumenta la fuerza iónica). Nótese, sin embargo que este valor no introduce correcciones significativas al cálculo del pH a partir de las ecuaciones (a1) y (a2)

Práctica 4

DETERMINACIÓN DE MATERIA ORGÁNICA EN AGUAS: DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO

1. Objetivo

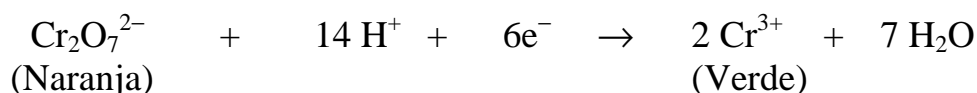
Determinación del contenido total de materia orgánica en muestras acuosas a partir de la cantidad de oxígeno necesaria para su completa oxidación.

Los vertidos industriales se caracterizan y regulan, entre otros parámetros, por su contenido en carbono y su demanda de oxígeno. El **carbono total** se define como la cantidad de CO₂ desprendido cuando se oxida completamente la muestra. El carbono total incluye material orgánico disuelto, llamado **carbono orgánico total**, así como carbonatos disueltos, CO₃²⁻ y HCO₃⁻, denominados estos últimos **carbono inorgánico total**.

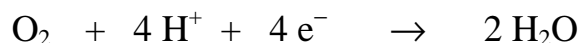
La **Demanda Total de Oxígeno** (DTO) indica la cantidad de O₂ requerido para la oxidación completa de los contaminantes de un vertido. Además de las especies carbonadas, compuestos de nitrógeno y azufre con carácter reductor, como NH₃ y H₂S, también contribuyen a la DTO.

Muchos contaminantes se pueden oxidar en caliente con dicromato (Cr₂O₇²⁻), lo cual constituye un método analítico habitual para la determinación de materia orgánica en residuos. Se define la **Demanda Química de Oxígeno** (DQO) como la cantidad de O₂ químicamente equivalente al Cr₂O₇²⁻ consumido en este proceso. Dicha equivalencia queda establecida a partir de las reacciones de reducción-oxidación correspondientes (en medio ácido):

Semireacción para el dicromato:



Semireacción para el oxígeno:



Como se puede observar, cada Cr₂O₇²⁻ consume 6 electrones al reducirse, mientras que cada molécula de oxígeno consume 4 electrones. Por consiguiente, **el consumo de 1 mol de Cr₂O₇²⁻ en la oxidación es equivalente al consumo de 1.5 moles de O₂.**

La determinación de la DQO se utiliza para la caracterización y regulación de la emisión de desechos industriales. El campo normal de variación de la DQO en este tipo de vertidos oscila típicamente en el intervalo 200-4000 mg de O₂/L.

La DQO se utiliza también para estimar la **Demanda Bioquímica de Oxígeno** (DBO), en residuos que son demasiado tóxicos para la determinación de esta última. La DBO se define a partir del oxígeno consumido por microorganismos para la degradación de la materia

orgánica en la muestra. La DQO es, normalmente, más alta que la DBO, aunque la cantidad variará de unas aguas a otras.

2. Fundamento

El método empleado se basa en la **reacción de una muestra de agua contaminada** (por ejemplo, un supuesto vertido industrial) **con un oxidante energético, como es el dicromato potásico¹, en medio ácido sulfúrico con Ag^+ como catalizador y la valoración por colorimetría de la cantidad de dicromato consumida en este proceso.** Los compuestos orgánicos oxidables actúan reduciendo el dicromato, Cr(VI), a ion crómico Cr(III). La cantidad de dicromato consumido proporciona una medida de la concentración de contaminantes en el agua.

La utilización de la colorimetría (**absorción visible-ultravioleta**) para la determinación de la DQO en esta práctica se basa en los diferentes espectros de absorción del Cr(VI) (de color naranja, absorbe en longitudes de onda en torno a 440 nm) y el Cr(III) (de color verde, absorbe en torno a 600 nm), por lo que ambas especies se pueden detectar independientemente.

Realizaremos la calibración de la técnica con **disoluciones patrón de Ftalato potásico** (sustancia orgánica reductora), cuya DQO es bien conocida.

3. Aparatos y material

Equipo para análisis de DQO:

Placa calefactora para tubos de ensayo regulada a 150°C

8 Tubos de ensayo de vidrio con tapón de rosca

1 gradilla para tubos de ensayo

Espectrofotómetro UV-visible

3 matraces aforados de 100 mL

1 frasco topacio

2 vasos de precipitados de 50mL

Pipetas graduadas de 0.5 mL, 2 mL y 10 mL

6 matraces aforado de 25 mL

1 varilla de vidrio

4. Reactivos

***Disolución patrón de Ftalato ácido de potasio, 850 mg/L.** Pesar 0.085 g del reactivo, disolver en agua destilada y diluir a 100 mL en matraz aforado.

***Dicromato potásico-** Disolver 0.3 g de dicromato potásico ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) en agua destilada en un matraz aforado de 25 mL

¹ Existe un método clásico (volumétrico) para evaluar la DQO en aguas, el cual utiliza también dicromato (en exceso) como oxidante y sulfato amónico ferroso como reactivo volumétrico. El permanganato potásico también se usa habitualmente como agente oxidante.

5. Procedimiento experimental

- a) Antes de comenzar a preparar las disoluciones de los distintos reactivos, **asegurarse que la placa calefactora** esta encendida y ajustar la temperatura a 150°C.
- b) Añadir en cada uno de los 8 tubos de ensayo una punta de espátula (unos 0.03 g, pesados en la balanza de precisión) de **sulfato mercuríco** (HgSO_4). Los iones mercurio (Hg^{2+}) actuarán como **complejante** del ion cloruro (Cl^-) evitando que éste interfiera en la medida colorimétrica, ya que el Cl^- aislado en disolución absorbe luz en las longitudes de onda utilizadas para detectar el Cromo.

c) Preparación de disoluciones patrón y muestras problema

- 1) Numerar **claramente** los 8 tubos de ensayo con rotulador de vidrio.
- 2) Añadir en los tubos de ensayo los siguientes volúmenes de patrón de ftalato ácido de potasio (850 mg/L):

Tubo 1: 0 mL; **Tubo 2:** 0.25 mL; **Tubo 3:** 0.5 mL, **Tubo 4:** 1 mL; **Tubo 5:** 1.5 mL

En los 3 últimos **Tubos 6, 7 y 8**, añadir 1 mL de disolución problema

d) Adición del oxidante

- 1) Añadir a cada uno de los Tubos, 0.8 mL de disolución de dicromato potásico.
- 2) Enrasar cada tubo de ensayo hasta 2.5 mL con agua destilada.

Ejemplo del proceso de preparación:

Tubo 1: 0 mL (ftalato) + 0.8 mL (dicromato) + 1.7 mL (agua)

Tubo 2: 0.25 mL (ftalato) + 0.8 mL (dicromato) + 1.45 mL (agua)

...

Tubo 5: 1.5 mL (ftalato) + 0.8 mL (dicromato) + 0.2 mL (agua)

Tubo 6, 7 y 8: 1 mL (problema) + 0.8 mL (dicromato) + 0.7 mL (agua)

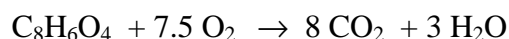
e) Adición del medio ácido

Añadir 2.5 mL de ácido sulfúrico concentrado en cada tubo de ensayo.

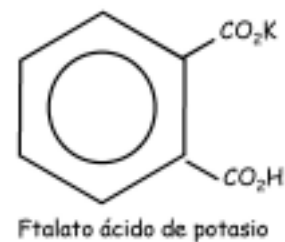
ATENCIÓN: Esta reacción es exotérmica, realizará en la campana extractora utilizando gafas de protección y guantes,. Añadir el ácido con una pipeta poco a poco. Finalmente, limpiar bien los restos de ácido en el exterior de los tubos y en la campana.

- f) Concluidas las anteriores operaciones, se **cierran** bien los tubos, se **limpian y secan** por fuera y, finalmente, se **agitan** e introducen en los depósitos de la placa a 150°C.
- g) **Calentar** las muestras en el calefactor durante 20 minutos. A continuación, pasar los tubos de ensayo a una gradilla y enfriarlos en agua de grifo hasta temperatura ambiente.
- h) Mientras se calientan los tubos, **realizar el cálculo de la DQO de los tubos de ensayo con las disoluciones patrón**. Seguir para ello el siguiente esquema:

La reacción de oxidación del ftalato es:



por lo que una disolución de 850 mg/L de ftalato ácido de potasio requiere 1000 mg/l de O₂ para su oxidación (esto es, **la DQO de 850 mg/L de ftalato es de 1000 mg/l**).



Teniendo en cuenta la concentración real de la disolución patrón y la dilución hasta 5 mL realizada en cada tubo de ensayo, calcular la DQO de cada tubo de acuerdo con la anterior equivalencia y completar la siguiente tabla (incluirla en el informe de la práctica):

TUBO nº	TUBO 1	TUBO 2	TUBO 3	TUBO 4	TUBO 5
mL patrón añadidos	0	0.25	0.5	1.0	1.5
Concentración de Ftalato (mg/L)					
DQO (mg/L O ₂)					

i) Lecturas de Absorción UV-visible

1) En el espectrofotómetro, medir **el espectro de absorción UV-visible en el intervalo 370-670 nm** de las muestras patrón de ftalato más diluida y más concentrada. Localizar las longitudes de onda de máxima absorción en los intervalos 480-420 nm (Cr(VI)) y 580-640nm (Cr(III)). Utilizar agua destilada como cubeta de referencia del aparato.

2) Efectuar lecturas de absorbancia de las 8 muestras a cada una de las dos longitudes de onda correspondientes a los máximos encontrados. De nuevo, utilizar agua destilada para poner a cero el aparato.

j) Presentación de resultados

- 1) Representar los espectros de absorción UV-visible registrados
- 2) Construir la recta de calibrado representando ($A_{\text{patrones}} - A_{\text{blanco}}$) frente a la DQO de los patrones utilizados. A_{blanco} es la absorbancia del Tubo 1 (el blanco, sin materia orgánica), que no se incluirá en la gráfica.
- 3) A partir de la ecuación de la recta de calibrado y la absorbancia de los Tubos 6, 7 y 8, determinar la DQO (en mg/L de O₂) de la muestra problema. Multiplicar por el factor de dilución apropiado (recuerde que ha diluido la muestra problema para realizar el experimento).
- 4) Calcular el **error de la determinación** (error estadístico $\varepsilon = \pm t \cdot (s/\sqrt{N})$), obtenido a partir de la desviación cuadrática, s , de las 3 medidas realizadas y la t de student, que para $N=3$ vale $t=4.3$). Discutir la **precisión** del método.

6. Bibliografía

Daniel C. Harris, **Análisis Químico Cuantitativo** 2ª edición, Ed. Reverte. **Capítulo 16**

Práctica 5

DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS EN AGUAS POR VOLTAMPEROMETRÍA DE REDISOLUCIÓN

1. Objetivo

El objetivo de esta práctica es la determinación del contenido de diversos metales (Zn, Cd, Pb, Cu) en el agua de grifo mediante voltamperometría de redisolución anódica.

La determinación cuantitativa y especiación de metales pesados a bajos niveles de concentración en muestras de carácter ambiental es necesaria debido a su toxicidad, y a que, a diferencia de los residuos orgánicos, los metales no se degradan y se acumulan en los suelos y sedimentos, por lo que afectan a los ecosistemas de forma prolongada. El **mercurio**, el **plomo** y el **cadmio** se encuentran entre los metales pesados de mayor peligro ambiental, ya que se utilizan de forma masiva en procesos industriales y algunas de sus formas químicas poseen una elevada toxicidad. Al ser transportados en gran medida por el aire asociados a partículas sólidas, pueden encontrarse como contaminantes de aguas naturales de procedencia diversa y alejadas de los focos reales de contaminación. Los niveles de concentración máximos permitidos en aguas potables son típicamente: Hg: 0.002 mg/L (2 ppb); Pb: 0.015 mg/L (15 ppb); Cd: 0.005 mg/L (5 ppb); para los metales pesados, mientras que son mucho más permisivos para metales más ligeros y menos tóxicos; por ejemplo, Zn: 5 mg/L (5 ppm); Cu: 1.3 mg/L (1.3 ppm) (para más información, ver la página web la *United States Enviromental Protection Agency* (EPA): <http://www.epa.gov/safewater/agua/estandares.html>).

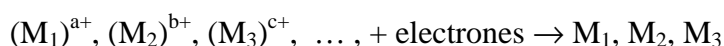
2. Metodología experimental

A. Fundamento

Las técnicas voltamperométricas se encuentran entre las técnicas experimentales más utilizadas para la detección específica de metales pesados en muestras ambientales. La **voltamperometría de redisolución**, en particular, resulta especialmente apropiada, por su alta sensibilidad, para la determinación de metales pesados en baja concentración en muestras acuosas. Adicionalmente, como las medidas electroquímicas son sensibles al estado de oxidación de los analitos, es posible realizar no sólo una **determinación cuantitativa** de los metales, sino además la **especiación** de éstos (aprovechando adecuadamente las diferencias entre los potenciales de reducción u oxidación de las distintas especies en la muestra).

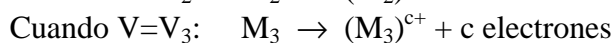
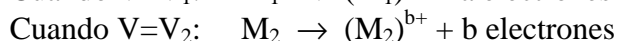
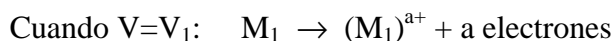
La técnica de redisolución en esta práctica se basa en la preconcentración de los metales mediante su reducción y deposición sobre uno de los electrodos (electrodo de trabajo):

Paso 1: todos los metales (M_1, M_2, M_3, \dots) se reducen sobre el electrodo de trabajo:



Paso 2: A continuación, se realiza la medida voltamperométrica (corriente eléctrica en función del potencial aplicado) utilizando el electrodo de trabajo como ánodo y se aplica un potencial eléctrico creciente para ir oxidando los distintos metales de forma secuencial. Cada

metal se oxida volviendo a la disolución al superarse su potencial de oxidación (V_1 , V_2 , V_3 , etc) correspondiente:

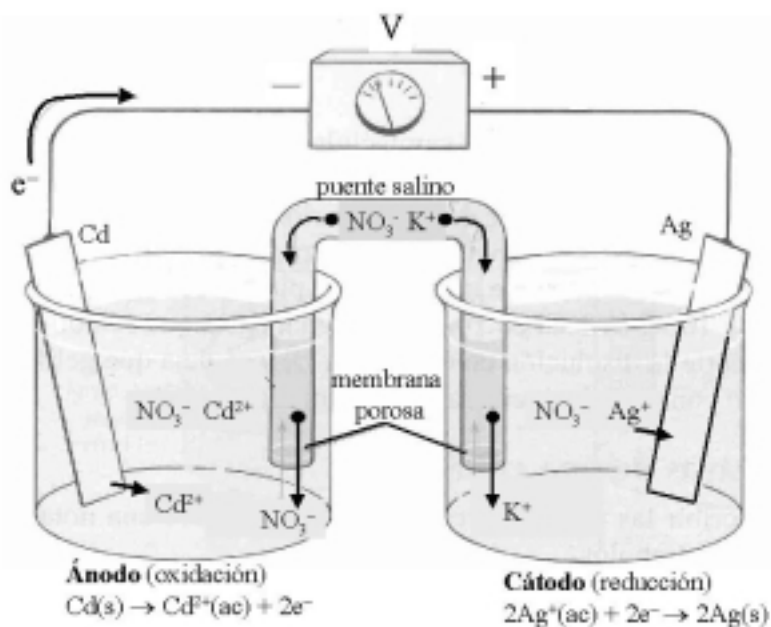


En esta práctica utilizaremos un electrodo de trabajo de gota colgante de mercurio, lo que impide la detección de este elemento. Determinaremos las concentraciones de Zn(II), Cd(II), Pb(II) y Cu(II) en agua de grifo. La determinación cuantitativa de los metales se llevará a cabo aplicando el método de adiciones estándar.

B. Voltamperometría

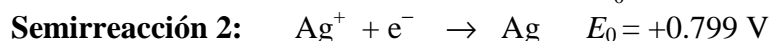
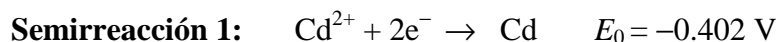
Como su propio nombre indica, la **voltamperometría** en sus distintas variantes, se basa en medidas de potencial eléctrico y/o corriente eléctrica entre dos electrodos a través de una disolución conductora o electrolito. El flujo de corriente eléctrica se hace posible mediante **reacciones de oxidación-reducción** en la interfase entre los electrodos y la disolución de electrolito.

Figura 1: Célula electroquímica típica. En este ejemplo, la reacción redox espontánea ocurre en el sentido de oxidación del Cd (sólido) y reducción de los cationes de Ag(I) (en disolución), ya que el potencial de reducción de la plata es mayor que el del cadmio. Un puente salino conecta las disoluciones anódica (electrodo de Cd) y catódica (electrodo de Ag).



B.1 Células electroquímicas

La Figura 1 ilustra el funcionamiento de una célula electroquímica típica con las que se realizan las medidas volamperométricas. En condiciones estándar, la reacción redox espontánea en el ejemplo de la figura 1 ocurre en el sentido de oxidación del Cd (sólido) y reducción de los cationes de Ag(I) (en disolución), ya que el **potencial estándar** de reducción de la plata es mayor que el del cadmio. Las semirreacciones escritas ambas en el sentido de reducción y los potenciales estándar E_0 correspondientes en el ejemplo de la figura 1 son los siguientes:

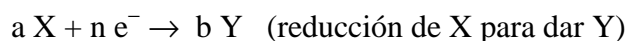


Un potencial estándar positivo indica que la reacción es espontánea en condiciones estándar (esto se explica en más detalle en el apartado B.2).

El **punto salino** (ver la figura 1) evita el contacto directo entre los iones Ag^+ de la disolución y el ánodo de Cd sólido, ya que en ese caso tendría lugar la reacción $\text{Cd} + 2\text{Ag}^+$ (que es espontánea) sin necesidad de flujo de electrones por el circuito. Un puente salino está formado por una disolución salina concentrada (KNO_3 en este ejemplo) separada de las disoluciones de cada electrodo a través de una membrana porosa. Los poros son suficientemente pequeños como para evitar la difusión efectiva de los iones de las disoluciones electródicas hacia el interior del puente. Los poros permiten, sin embargo, que los cationes y aniones de la disolución salina (cuya concentración es mucho mayor) migren hacia los compartimentos catódico y anódico, respectivamente, cuando la célula está en funcionamiento (es decir, cuando circula corriente).

B.2 Potencial redox

En general, el **potencial de reducción** E es característico del electrodo y la semirreacción redox correspondiente. La semirreacción se escribe, por convenio, en el sentido de reducción para definir el potencial:



El potencial de reducción depende de las *actividades* de reactivos a_X y productos a_Y , así como de la temperatura, tal y como lo expresa la **ecuación de Nernst**:

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{(a_Y)^b}{(a_X)^a} \right) \quad (F = N_A \cdot e, \text{ es la carga eléctrica de 1 mol de electrones})$$

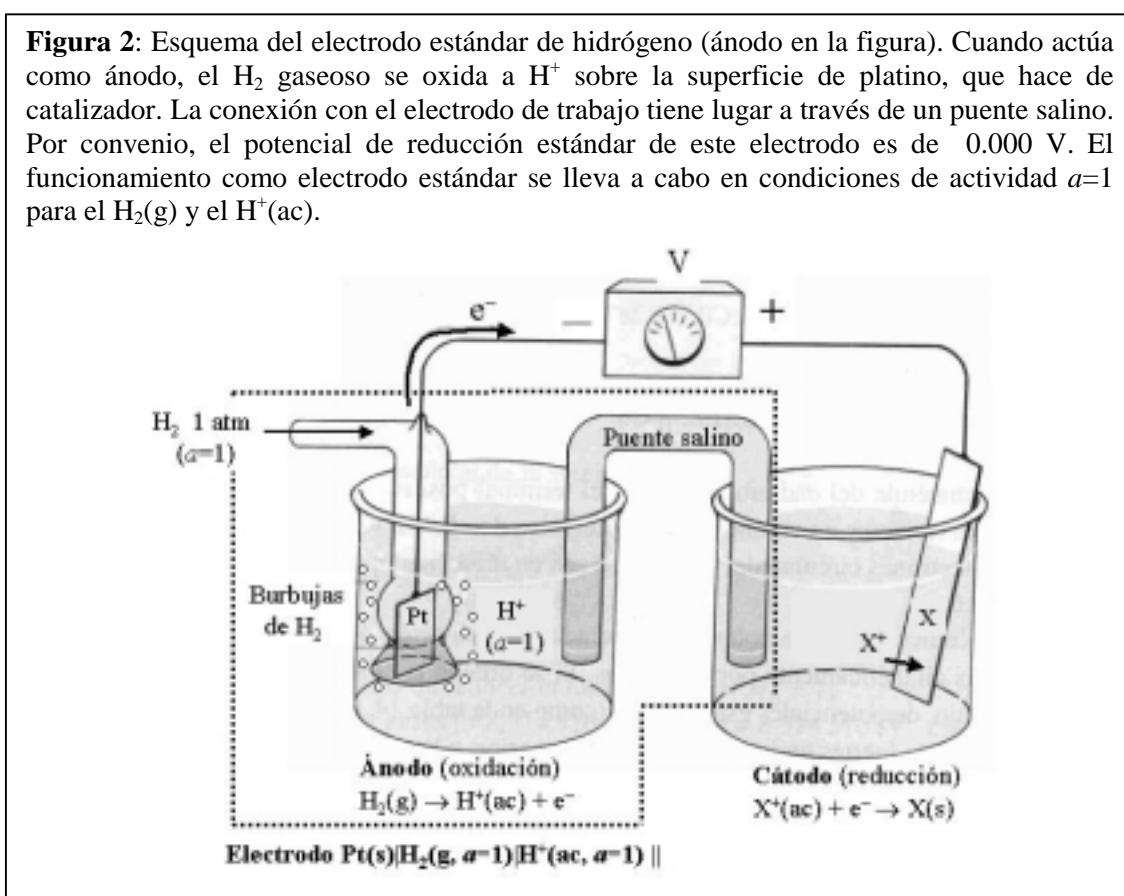
En condiciones estándar de reactivos y productos ($a_X = a_Y = 1$), o cuando $(a_X)^a = (a_Y)^b$, el potencial de electrodo es igual al potencial estándar: $E = E_0$.

El **potencial global entre dos electrodos** E (es decir, la diferencia de potencial entre ambos) viene entonces dado por la diferencia entre los *potenciales de reducción* del electrodo

que hace de **cátodo** E_+ (aquél cuyo potencial de reducción sea mayor; en este electrodo tiene lugar la semirreacción de reducción) y el que hace de **ánodo** E_- (en este electrodo tiene lugar la semirreacción de oxidación): $E = E_+ - E_-$

De hecho, es la **diferencia de potencial entre dos electrodos en lugar del potencial de cada electrodo lo que tiene sentido físico**. En realidad, el potencial estándar de electrodo se define, por convenio, como la diferencia de potencial entre el electrodo y el **electrodo estándar de hidrógeno**, al que se le asigna arbitrariamente un potencial estándar nulo.

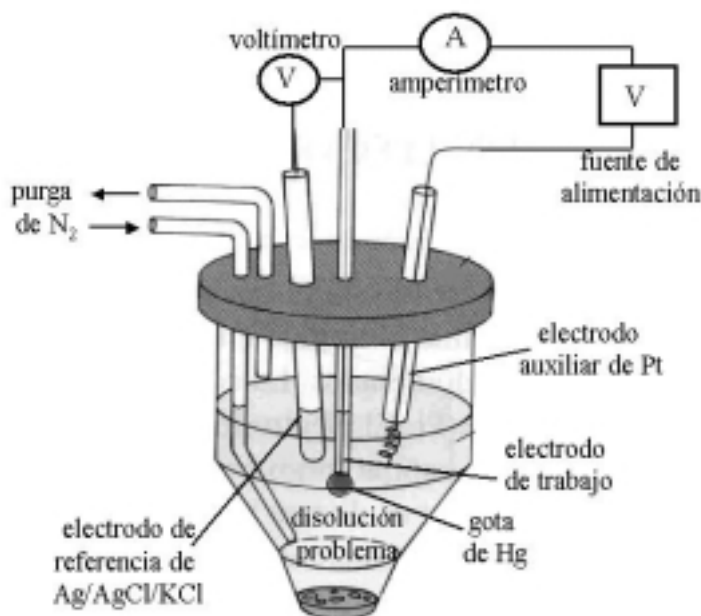
La figura 2 muestra un esquema del electrodo estándar de hidrógeno. Cuando actúa como ánodo, el H_2 gaseoso inyectado en el electrodo se oxida a H^+ sobre la superficie de platino, que hace de catalizador. El funcionamiento como electrodo estándar se lleva a cabo en condiciones de actividad $a=1$ para el $H_2(g)$ y el $H^+(ac)$.



B.3 Descripción del aparato de voltamperometría

En esta práctica utilizaremos un **electrodo de trabajo de gota colgante de mercurio** para realizar medidas de voltamperometría de redisolución. La voltamperometría llevada a cabo con este tipo de electrodo recibe el nombre de **polarografía**. La figura 3 muestra un esquema del aparato que utilizaremos, donde se puede observar que el voltaje aplicado sobre el electrodo de trabajo se mide respecto de un **electrodo de referencia** de $Ag/AgCl/KCl$ (cuyo fundamento se describe más abajo), mientras que la corriente se mide respecto de un tercer **electrodo auxiliar** de Pt.

Figura 3: Esquema del volamperímetro utilizado en esta práctica. Los metales se depositan sobre el electrodo de trabajo de gota de mercurio y posteriormente se oxidan de forma secuencial aplicando un potencial creciente entre este electrodo y el electrodo auxiliar de Pt y registrando la variación de corriente eléctrica entre ambos. Los potenciales de ambos electrodos se miden respecto del electrodo de referencia de Ag/AgCl/KCl. La purga de N₂ se utiliza para eliminar la trazas de O₂ disuelto en la muestra que interferirían en la medida.



El **electrodo de trabajo** utiliza una válvula controlada electrónicamente para formar una gota de mercurio, que se mantiene suspendida en la base de un capilar. Las medidas de voltaje y corriente se pueden realizar opcionalmente sobre una misma gota (tal y como haremos en esta práctica), o bien renovando la gota entre medida y medida. Se utiliza electrodo de gota de mercurio porque su superficie (renovada con la formación de cada nueva gota) tiene un comportamiento reproducible. Esto no ocurre con los electrodos sólidos, cuyo comportamiento depende del estado de su superficie.

El **electrodo de referencia de Ag/AgCl/KCl** se utiliza en lugar del electrodo estándar de hidrógeno por conveniencia y consiste básicamente en un electrodo de plata sólida recubierto parcialmente por una capa de sal AgCl y sumergido en una disolución saturada de KCl, tal y como se ilustra en la figura 4. Cuando este electrodo actúa como ánodo, se oxida Ag(s) para formar AgCl sólido sobre el electrodo. El potencial *de reducción estándar* (que recordemos se refiere por convenio a la reacción de electrodo escrita en el sentido de reducción: $\text{AgCl(s)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag(s)} + \text{Cl}^-$) de este electrodo respecto del electrodo estándar de hidrógeno es de + **0.197 V**. Por ejemplo, cuando el plomo de nuestra muestra se reduce ($\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb}$), el par de reacciones redox que (escritas ambas en el sentido de reducción) tienen lugar son por tanto:

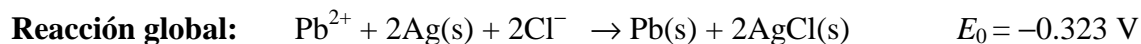
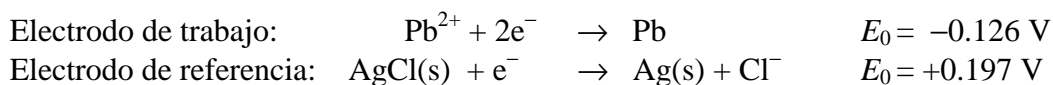
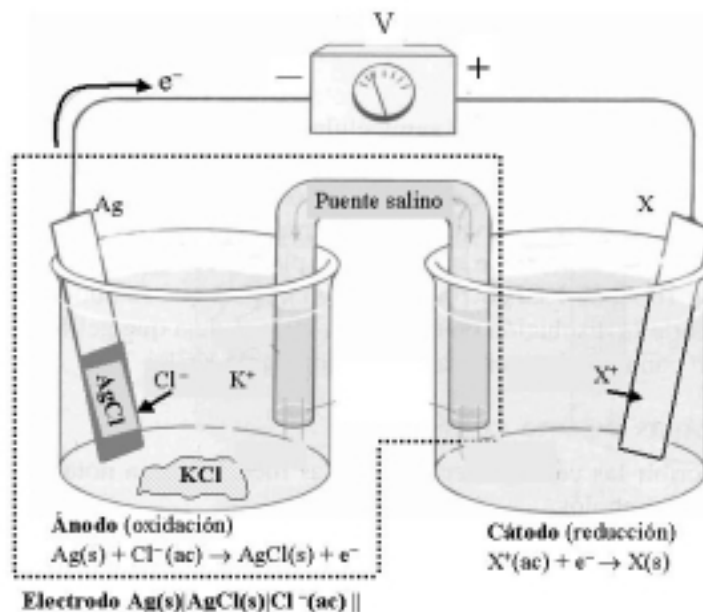


Figura 4: Esquema del electrodo de referencia de Ag/AgCl/KCl (ánodo en la figura). El electrodo de plata está sumergido en una disolución saturada de KCl. Cuando actúa como ánodo, se oxida Ag sólida para formar AgCl sólido sobre el electrodo. La conexión con el electrodo de trabajo tiene lugar a través de un puente salino. El potencial de reducción estándar de este electrodo respecto del electrodo estándar de hidrógeno es de + 0.197 V.



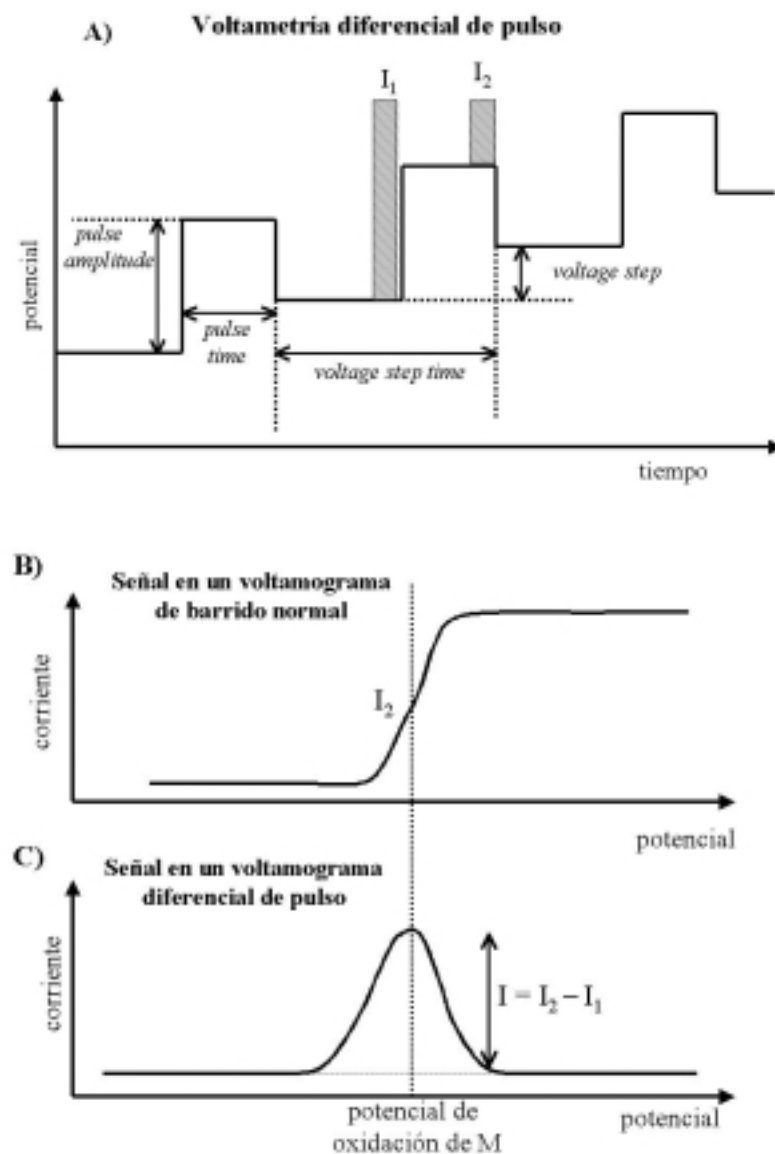
B.4 Medida de voltamperogramas

El potencial de reducción estándar de los metales que vamos a detectar en esta práctica (Zn, Cd, Pb, Cu) se recogen en la tabla 1. Los potenciales de interés en nuestras medidas serán los referidos al electrodo de referencia de Ag/AgCl que vamos a utilizar (columna de la derecha en la tabla). La detección de los metales se realizará siguiendo el esquema descrito en el apartado 2.A: un primer paso de preconcentración de los metales sobre la gota de mercurio del electrodo de trabajo y un segundo paso de redisolución, en el que los metales se oxidan secuencialmente y vuelven a la disolución. Para este segundo paso, utilizaremos la técnica conocida por **voltametría diferencial de pulsos**. En esta técnica, se mide el cambio de la corriente eléctrica después de aplicar pulsos de potencial eléctrico. Se mide la intensidad de corriente antes y después de la aplicación de cada pulso, lo cual proporciona un pico cada vez que se alcanza el potencial de reducción u oxidación de alguna de las especies presentes en la muestra. El fundamento de esta técnica se describe e ilustra en la figura 5.

Tabla 1: Potenciales de reducción estándar de Zn(II), Cd(II), Pb(II) y Cu(II), respecto del electrodo de hidrógeno y respecto del electrodo de referencia de Ag/AgCl/KCl utilizado en esta práctica.

reacción	respecto electrodo hidrógeno	respecto electrodo Ag/AgCl
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Zn(s)}$	-0,763 V	-0,960 V
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cd(s)}$	-0,402 V	-0,599 V
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Pb(s)}$	-0,126 V	-0,323 V
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu(s)}$	+0,337 V	+0,140 V

Figura 5: Medidas de corriente eléctrica frente a voltaje aplicado en un experimento de voltametría diferencial de pulso. En un experimento de barrido continuo (figura B) la corriente aumenta rápidamente al alcanzarse el potencial de reducción/oxidación de la especie de interés. El voltamperograma (corriente vs. potencial) tiene forma de escalón como se aprecia en la figura B. En un experimento de voltametría diferencial de pulso el voltaje se va incrementando en pulsos y se mide la intensidad de corriente antes y después de la aplicación de cada pulso (I_1 e I_2 en la figura A). Si se registra sólo I_2 se obtiene un voltamperograma normal como el de la figura B. Por otra parte, la medida de la diferencia $I_2 - I_1$, es equivalente a medir la primera derivada del voltamperograma normal. De esta manera, en un voltamperograma diferencial de pulso (figura C) se observa un pico con un máximo en el punto de máxima pendiente del voltamperograma normal (figura B). Dicho punto coincide con el potencial de reducción/oxidación de la especie detectada. La denominación en inglés de los parámetros indicados en la figura A (*pulse amplitude*, *pulse time*, *voltage step time*, *voltage step*) se corresponde con la utilizada en el programa de ordenador que usaremos en las medidas de práctica.



3. Aparatos y material

Material

Para compartir entre todos:

5 matraces de 100 mL 5 vasos de precipitados de 50 mL micropipeta 200 μ L

Para cada pareja:

1 matraz aforado de 25 ml y 100 mL pipetas de 1.0 mL y 5 mL

Reactivos

Nitrato de plomo: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ Nitrato de cadmio: $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Nitrato de cinc: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Sulfato de cobre: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Ácidos bórico, fosfórico y acético NaOH 1M

5. Procedimiento experimental

A. Preparación de reactivos

Disoluciones patrón concentradas de metales (en una concentración aproximada de 100 mg/L, o 100 ppm en cada caso) y disolución reguladora de pH. Todas estas disoluciones se comparten entre todos los grupos:

1. Disolución patrón de Pb(II): Se prepara a partir de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ pesando **16 mg** del producto y diluyendo con unos 50 mL de agua destilada y 1 mL de ácido nítrico concentrado. Se enrasa finalmente en un matraz aforado de 100 mL.
2. Disolución patrón de Cd(II): Pesar **27 mg** de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y diluir con unos 50 mL de agua destilada. Se enrasa finalmente en un matraz aforado de 100 mL.
3. Disolución patrón de Zn(II): Pesar **45 mg** de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, diluir con agua destilada y enrasar finalmente en un matraz aforado de 100 mL.
4. Disolución patrón de Cu(II): Pesar **39.3 mg** de sulfato de cobre pentahidratado $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, diluir en agua destilada y enrasar en un matraz aforado de 100 mL.

A la vista de las medidas obtenidas en la balanza de precisión, **calcular la concentración real** de metal en cada disolución patrón (en mg/L).

5. Disolución reguladora de pH Britton-Robinson: Preparar 100 mL de una disolución de **ácido bórico, ácido acético y ácido fosfórico**, cada uno de ellos 0.1 M. Para ello pesar las cantidades adecuadas y disolverlas en un vaso de precipitado con unos 80 mL de agua destilada. Adicionar gotas de **NaOH 1 M** hasta obtener **pH 5** (medir con el PH-metro). Finalmente, pasar la disolución al matraz aforado de 100 mL y enrasar con agua destilada.

Disolución patrón diluida para adiciones estándar y muestra problema, a preparar por cada pareja:

6. Disolución de trabajo para las adiciones estándar de los metales: Se transfieren en un mismo matraz de 100 mL, los siguientes volúmenes de cada disolución patrón: 1 mL de Pb(II), 1 mL de Cd(II), 5 mL de Zn(II), 5 mL de Cu(II) y se enrasa con agua destilada. Calcular la concentración de cada metal en esta disolución (en mg/L).

7. Preparación de la muestra de agua para analizar: Con una pipeta se transfieren 10 mL de disolución reguladora Britton-Robinson pH 5 a un matraz de 25 mL. El matraz se enrasa con la muestra de agua (agua de grifo en nuestro caso).

B. Determinación voltamperométrica de los metales

La manipulación del aparato de voltamperometría se realizará bajo la supervisión del profesor.

- 1) **Limpieza de los electrodos**: Utilizar una disolución de nítrico al 10% para limpiar el sistema de electrodos en modo de agitación. Finalmente enjuagar de la misma manera con agua ultrapura.
- 2) Transferir los 25 mL de la muestra tamponada al soporte del instrumento de medida
- 3) Introducir los parámetros para la ejecución de la secuencia de la medida:
 - a) Desoxigenación de la muestra: **200 segundos** mediante burbujeo de N₂.
 - b) Acumulación de metales: Se prepara una **gota de mercurio de superficie 0.52 mm²** (gota **tamaño 7** en el programa) y se aplica el **potencial de acumulación de -1.15 V** durante un **tiempo de acumulación de 90 s**
 - c) Reposo: El agitador del electrolito se para y se mantiene el sistema durante un **tiempo de reposo de 10 s**
 - d) Redisolución (medida del voltamperograma): Se registra el voltamperograma diferencial de impulsos barriendo desde **-1.15 V** hasta **0.15 V** con los siguientes parámetros:

<u>Voltage step</u> : 0.005 V	<u>Pulse amplitude</u> : 0.05V
<u>Pulse time</u> : 0.04 s	<u>Voltage step time</u> : 0.1 s
 - e) Adiciones estándar: se realizarán medidas de la muestra y de **3 adiciones de 100 µL** de disolución de metales (midiendo después de cada adición).
 - f) Introducir en el programa la **concentración de cada metal en la disolución patrón de adición**, el volumen de las adiciones (**0.1 mL**), así como los **potenciales estándar** de reducción respecto del electrodo de referencia de Ag/AgCl (Tabla 1).
- 4) Ejecutar el comando de comienzo de medida. Se realizará la secuencia voltamperométrica de acuerdo con los parámetros introducidos en el punto anterior. Las adiciones estándar se llevarán a cabo según lo pida el instrumento. Después de la primera medida, corregir, si es necesario, los potenciales de reducción de los metales que no hayan sido identificados en el voltamperograma.
- 5) Realizar, de nuevo, una limpieza del sistema con nítrico al 10% y un enjuague con agua ultrapura.
- 6 Exportar los resultados proporcionados por el programa de medida:
 - a) **informe** de medidas y análisis de datos
 - b) **gráfica** del voltamperograma registrado en dos versiones: una con la escala automática del aparato (tal y como se observa en la pantalla) y otra de una ampliación sobre los picos de Pb y Cd.
 - c) **Gráficas de calibrado** (por adiciones estándar) para cada metal
- 7) Discutir los resultados obtenidos

6. Bibliografía

- D.C. Harris, **Análisis Químico Cuantitativo** 2ª ed., Ed. Reverte. **Capítulos 14 al 18**
C. Baird, **Química Ambiental**, Ed. Reverté 2001. **Capítulo 9**