

1

Tema 3

Métodos Gravimétricos

Profa. Katherine Silva

Objetivos

2

Generales:

- El alumno será capaz de conocer las diferentes técnicas gravimétricas y los reactivos químicos empleados. A su vez relacionarse con la secuencia operacional de ensayo que dichas técnicas requieran.

Objetivos

3

Específicos:

- Desarrollar habilidad para el manejo de material, equipos y reactivos químicos.
- Conocer las técnicas de pesadas.
- Señalar el procedimiento a seguir en un análisis gravimétrico.
- Precisar el fundamento de un análisis gravimétrico.

Contenido

4

Generalidades

- Conceptos básicos

Precipitación

- Precipitados
- Mecanismos de precipitación

Volatización

- Clasificación

Electrogravimetría

- Principios de la ley de Faraday
- Celdas

Análisis Gravimétrico

5

Se basa en la medición de la masa de un analito o de una sustancia con él relacionada estequiométricamente (es decir a través de una secuencia de reacciones o procesos).

Análisis Gravimétrico

6



Análisis Gravimétrico

7

Determinación de cloruros en agua potable por precipitación con nitrato de plata y la determinación de humedad.

En el 1er caso:

se realiza una precipitación del ión cloruro, aislamos y purificamos el precipitado de cloruro de plata y conociendo la masa formula del AgCl .

En el 2do caso:

Al determinar la humedad, volatilizamos el agua que contiene la muestra y por la diferencia de masas, determinamos la masa original de agua en la muestra.

Análisis Gravimétrico

8



Las determinaciones gravimétricas por lo general son de bajo costo. Prácticamente el único equipo que se necesita es la **balanza analítica**.



En su contra tienen que son tediosas y necesitan habilidad del analista. No obstante resultan bastante exactas y pueden ser la elección aconsejable en determinados casos.

9

Volatilización

Departamento de Minas

Análisis Gravimétrico

10

Volatilización

Las separaciones se fundamentan en una modificación del estado físico

dan lugar a la formación de un gas o vapor.



El método puede aplicarse sencillamente a la expulsión de un material volátil.

Directo

Indirecto

Análisis Gravimétrico

11

Volatilización

Método Indirecto

Se mide una pérdida de peso.

El constituyente buscado puede formar parte de la materia volátil determinada por diferencia del peso de la muestra antes y después del tratamiento.

Análisis Gravimétrico

12

Volatilización

La expulsión de humedad para desecar una muestra.

La calcinación de un residuo para eliminar las sales amónicas.

Ejemplos

La ebullición de una disolución para expulsar el oxígeno disuelto, el dióxido de carbono, etc.

La pérdida por calcinación de una muestra de caliza.

Análisis Gravimétrico

13

Volatilización

Método Directo

Implica la recogida del material volátil por :

- absorción del gas o vapor en un absorbente adecuado, o la condensación del vapor al estado líquido o sólido.

El método general comprende también los tratamientos o reactivos para dar lugar a productos volátiles.

En muchos casos este método constituye una etapa en la determinación de un componente.

Análisis Gravimétrico

14

Volatilización

Volatilización de amoníaco en la etapa de destilación del método Kjeldahl para la determinación de N.

La purificación del yodo por sublimación, la destilación del cloruro de arsénico (III) para separarlo del antimonio y del estaño.

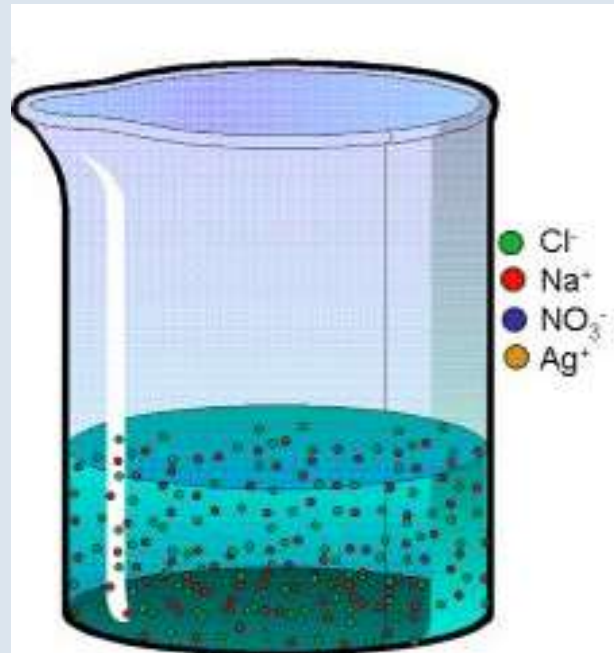
Ejemplos

La separación de muchos compuestos orgánicos por destilación fraccionada.

La determinación del C e H de los compuestos orgánicos se verifica por absorción, sobre absorbentes adecuados, del dióxido de carbono y del agua formados en la combustión.

15

Precipitación



Contenido

16

- Precipitados
- Propiedades de los precipitados y de los reactivos precipitantes.
- Mecanismos de formación de precipitados.
- Cálculos de análisis gravimétricos

Precipitados

17

Es la formación de una especie sólida insoluble en el seno de una solución

Precipitados de una misma sustancia pueden cambiar profundamente según las condiciones en que se los obtuvo.

Puede obedecer a distintas causas:

- cambios de temperatura.
- cambio de solvente.
- reacción entre especies disueltas

Precipitados

18

Esquema de un análisis gravimétrico por precipitación



Precipitados

19

Variables experimentales

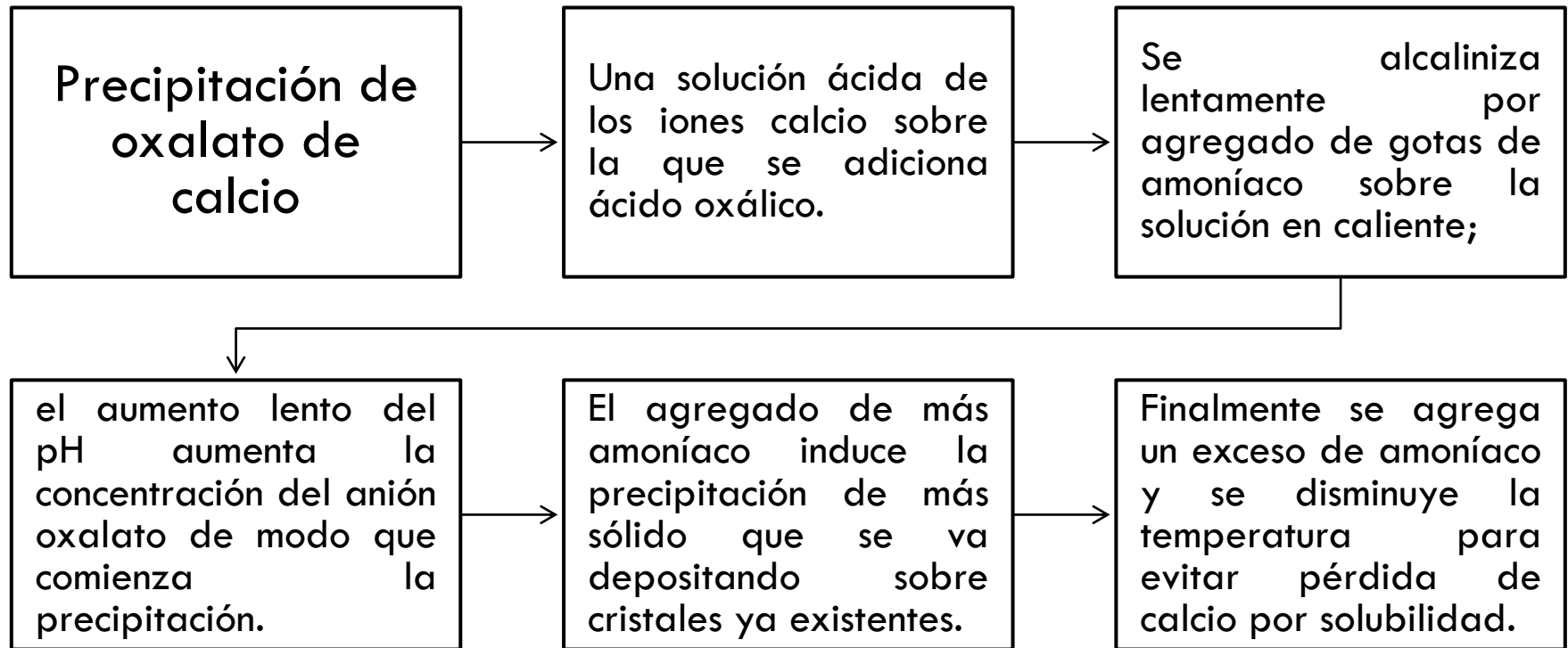
- Solubilidad de precipitado.
- Temperatura.
- Concentración de los reactivos.
- Velocidad con la que se mezclan los reactivos.

Estas variables se pueden explicar en forma cualitativa asumiendo que el tamaño de las partículas es función de la sobresaturación relativa

Precipitados

20

Ejemplo

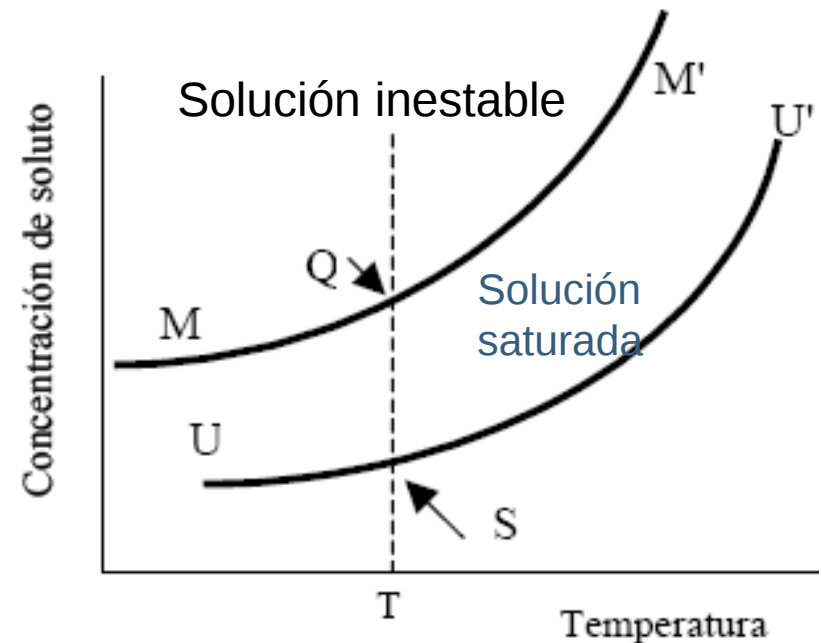


Precipitados

21

Relación S y T

- La **S** a distintas **T** se representa en la curva **UU'**; pero en condiciones absolutamente homogéneas no ocurrirá precipitación hasta que por adición de más agente precipitante se alcance el punto **Q** sobre la curva **MM'**.



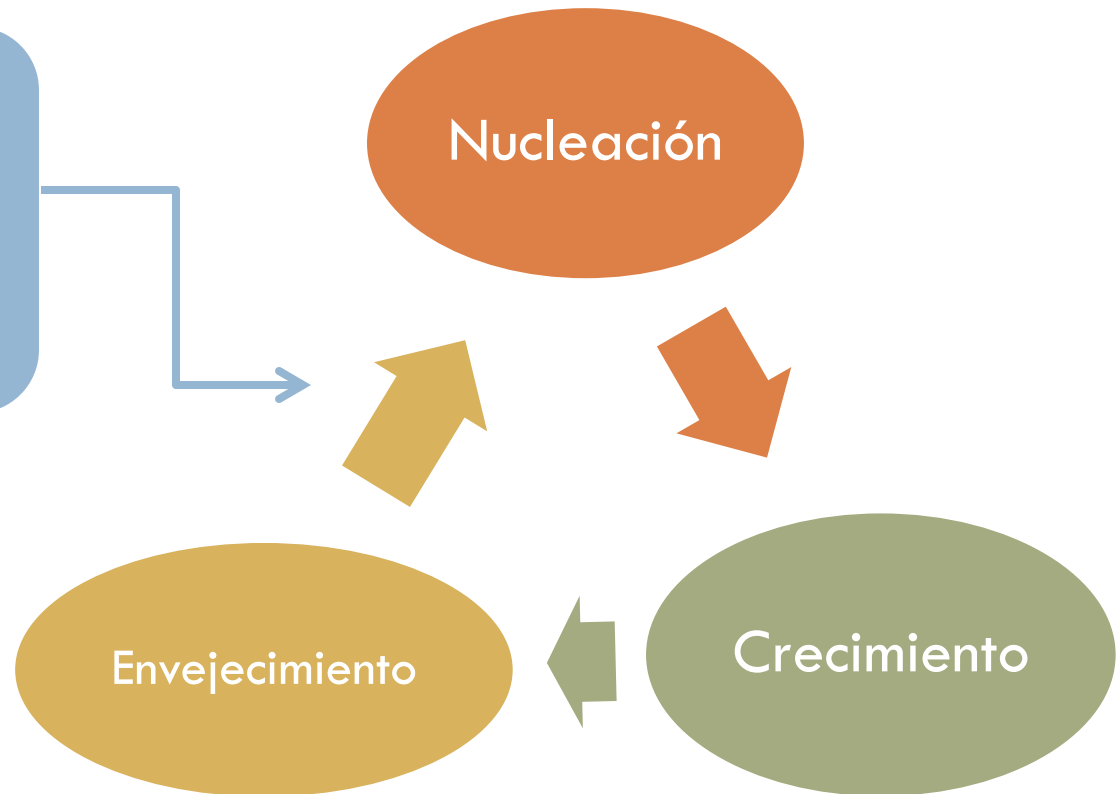
Dependencia con la temperatura de la solubilidad de un sólido

Propiedades de los precipitados

22

Modelo ideal de precipitación

Existen tres etapas en el proceso de precipitación que son comunes a todos los precipitados



Propiedades de los precipitados

23

Relacionó los efectos de la solubilidad (S) y la concentración de reactantes (Q) con el diámetro promedio de las partículas formadas (d)



$$\frac{1}{d} = \text{dispersion} = \text{const.} \frac{Q-S}{S}$$

Von Weimar



Donde

- Q= concentración del soluto en cualquier instante
- S= solubilidad del precipitado en el medio



Sobresaturación
relativa = $(Q-S)/S$

Ec. Von Weimarn 1925

Propiedades de los precipitados

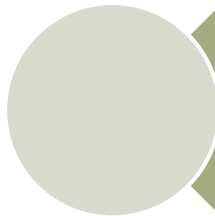
24

Clasificación de los precipitados en función del tamaño de la partícula



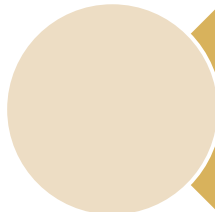
Cristalinos

- $d > 0,1 \mu\text{m}$



Coloides

- $0,1 \mu\text{m} > d > 0,01 \mu\text{m}$



Gelatinosos

- $d < 0,01 \mu\text{m}$

Propiedades de los precipitados

25

Tamaño de partícula.

Suspensiones
coloidales

No sedimentan

No pueden ser
retenidas en
filtros comunes

Suspensiones
Cristalinas

Sedimentan

Filtran con
facilidad

Propiedades de los reactivos precipitantes

26

Reactivo precipitante (RP)

Reacciona de un modo específico o selectivo con el analito.



Características

Son poco comunes los reactivos específicos.

Son frecuentes RP selectivos que reaccionan sólo con un N° limitado de especies.

Propiedades de los reactivos precipitantes

27

El reactivo ideal al reaccionar con el analito debe formar un producto que :

- Se puede filtra y lavar.
- Poseer una solubilidad lo suficiente mente baja.
- No debe reaccionar con los componentes atmosféricos.
- Tener una composición conocida después de secarlo.



Existen muy pocos reactivos que reúnen todas las propiedades

Propiedades de los precipitados

28

Ejemplos de los coloides

- Leche de magnesio.
- Pinturas.
- Lodo (barro).

Fase dispersa : Partículas suspendidas en un medio

Fase dispersante: Medio en que se encuentra las partículas

Mecanismos de formación de precipitados.

29

Nucleación

Asociación de un número mínimo de iones o moléculas para formar una segunda fase estable en contacto con la solución.

El mecanismo predominante define el tamaño de la partícula



El proceso de precipitación posterior consiste en la competencia entre nuevos procesos de nucleación y el crecimiento de los núcleos ya existente.

Mecanismos de formación de precipitados

Precipitados coloidales

La capa de absorción primaria

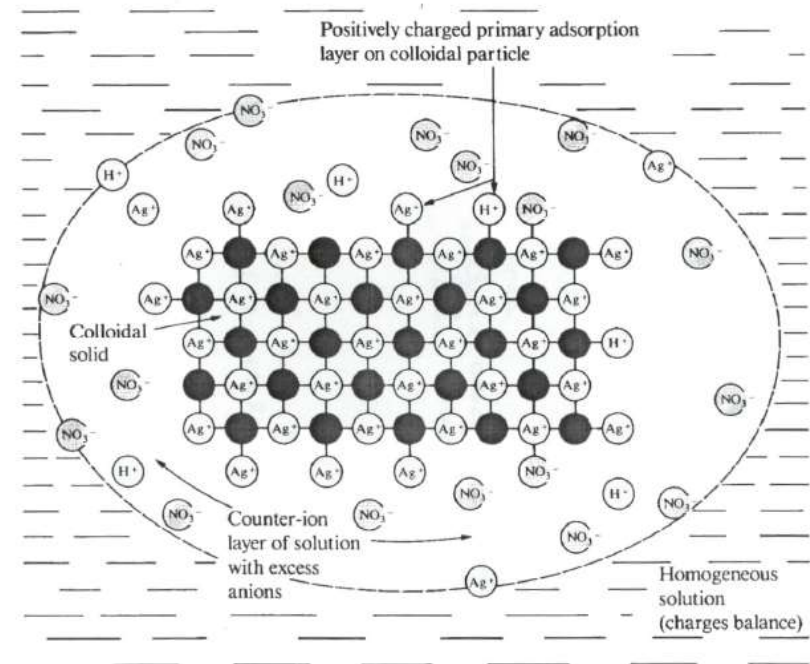
- unida a la superficie del sólido.

La capa de contra -ion

- contiene un exceso de iones (-) suficiente para equilibrar la carga de la partícula.

Doble capa eléctrica que proporciona estabilidad a la suspensión coloidal.

- Los iones adsorbidos inicialmente y la capa negativa de contra iones.



Partícula coloidal de cloruro de plata suspendida en una disolución de nitrato de plata. (Fuente Skoog et al.)

Mecanismos de formación de precipitados

31

Precipitados cristalinos

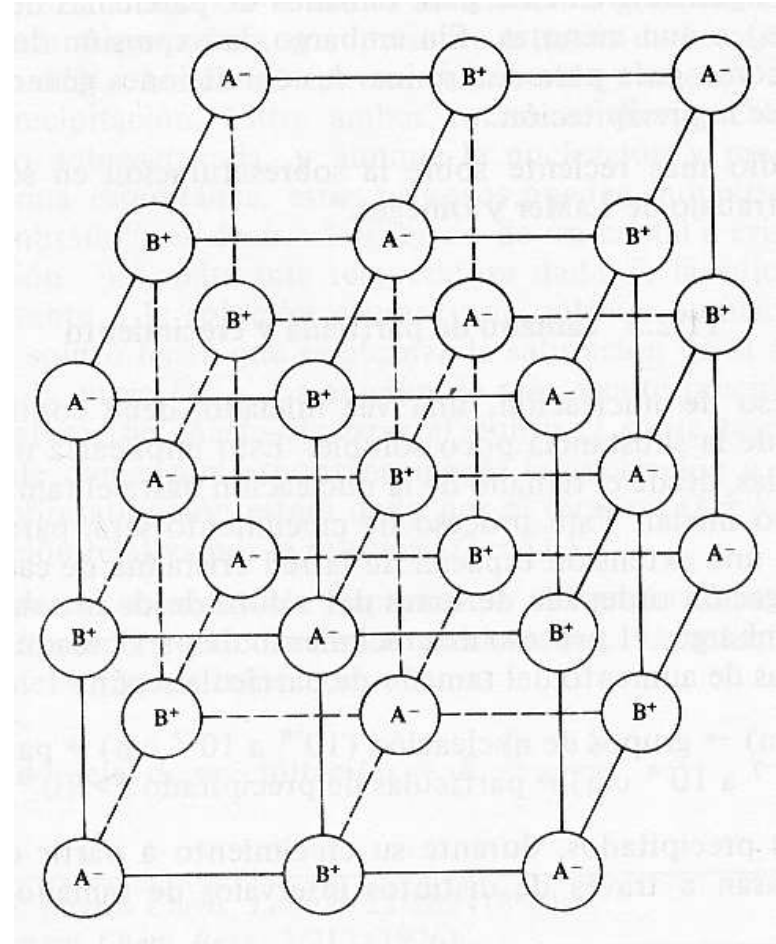
Formación de Núcleo

- Se forman a partir de un # relativamente pequeño de núcleos de cristalización

Crecimiento

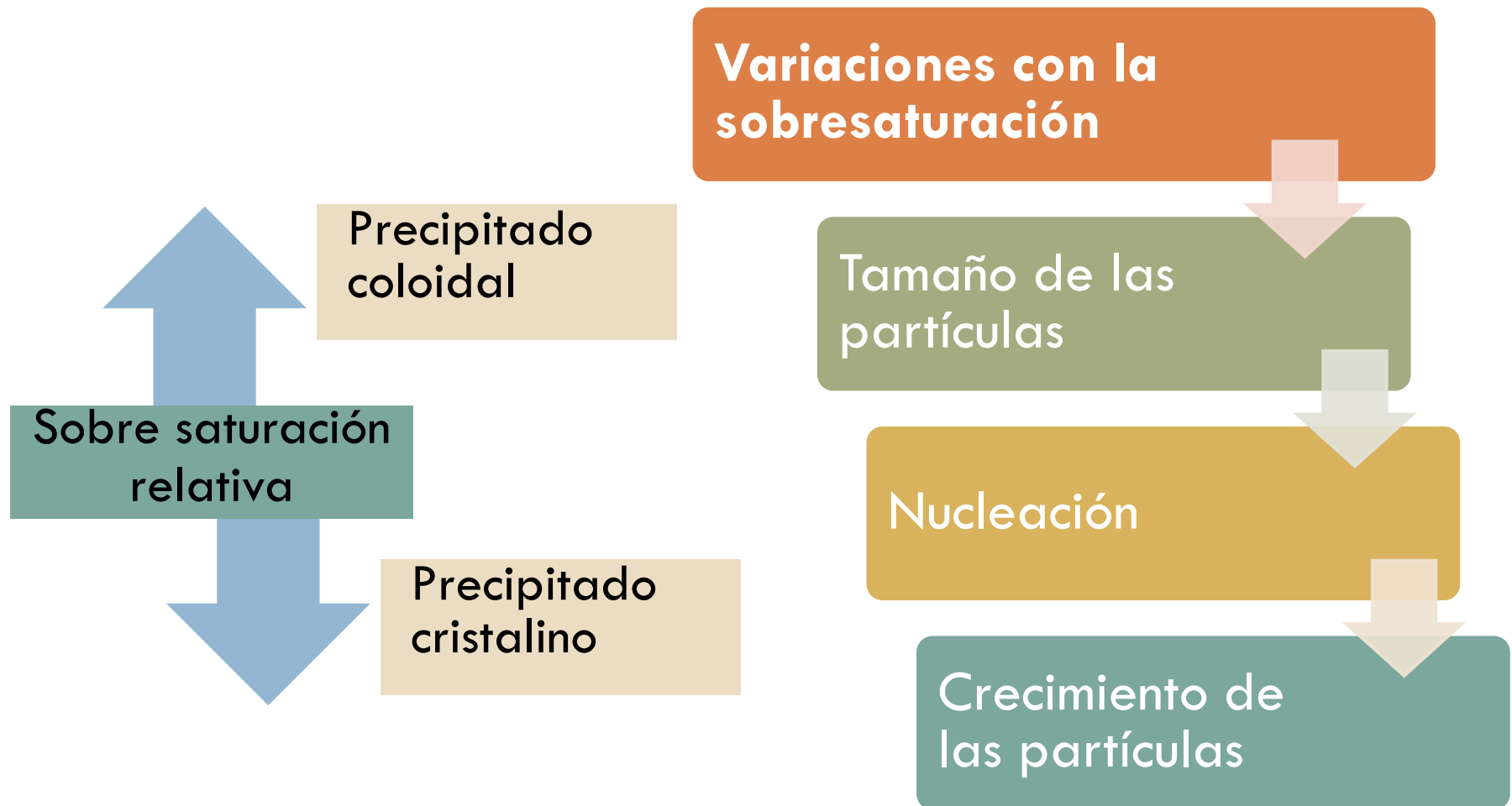
- sobre los cuales se depositan en forma ordenada los iones provenientes de la solución sobresaturada.

el crecimiento de cada partícula continúa hasta agotar el material



Mecanismos de formación de precipitados

32



Mecanismos de formación de precipitados.

33

Nucleación

Homogénea

- Es un proceso en el cual se forma un precipitado por la generación lenta y homogénea del reactivo precipitado en la disolución.
- Los precipitados formados de manera homogénea, son generalmente más adecuados para realizar análisis.
- Mayor pureza y fáciles de filtra

Heterogénea

- Cristal mixto
- Contaminación

Mecanismos de formación de precipitados

34

Contaminación de los precipitados

Mecanismos de contaminación

Precipitación simultánea
o postprecipitación de
impurezas insolubles.

Coprecipitación, o sea
precipitación de
sustancias solubles.

Mecanismos de formación de precipitados

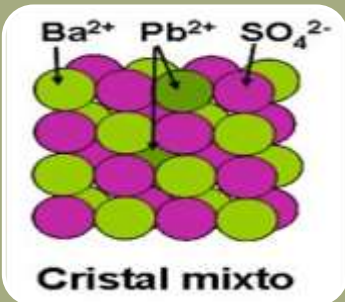
35

Contaminación de precipitados



Coprecipitación

- Adsorción-principal fuente de contaminación.
- Digestión

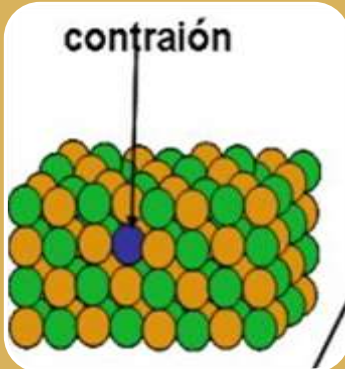


Formación de cristales mixtos

- Remover el ion que interviene
- Utilizar un agente precipitador más selectivo

Mecanismos de formación de precipitados.

36



Oclusión

- Disminuirla velocidad de precipitación



Entrampamiento mecánico

- Mantener una sobre saturación baja
- Digestión

Mecanismos de formación de precipitados.

37

Velocidad de nucleación

- La velocidad de nucleación aumenta significativamente al incrementar la sobresaturación relativa.

$$V_N = K(Q-S)^X$$

Donde
K es una constante

En el caso de sustancias iónicas esto ocurre cuando el producto de la concentración de los iones en solución es mayor que el Kps del cristal:

$$Q = [A^+]_{ss} [B^-]_{ss} > K_{ps} = [A^+]_s [B^-]_s$$

Q debe ser significativamente mayor que Kps para que la precipitación se inicie.

Mecanismos de formación de precipitados

38

Crecimiento de los núcleos

Proceso complejo:

los iones no se depositan al azar sobre la superficie del cristal, deben respetar las secuencias del retículo.

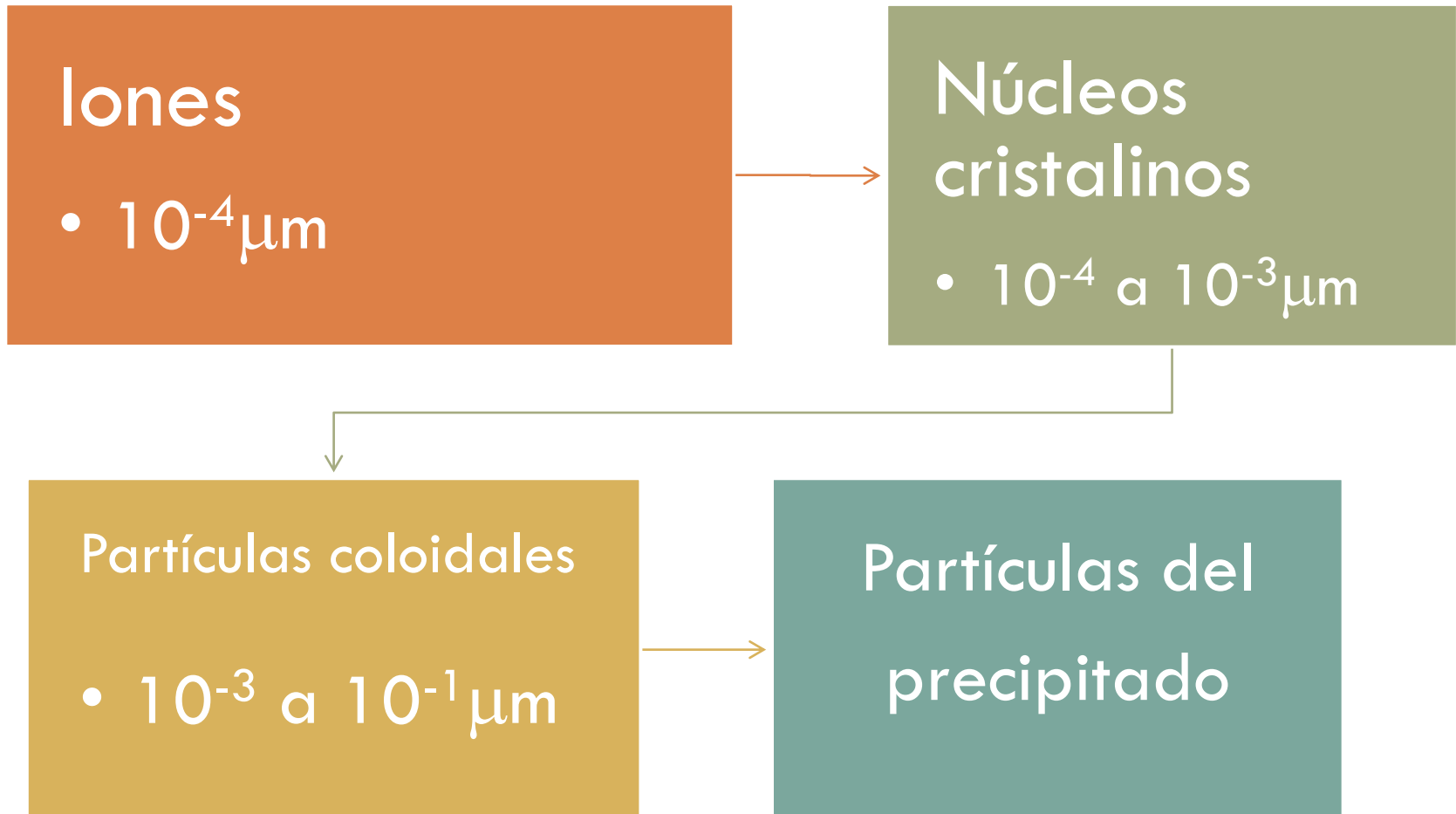
1.-Los iones deben alcanzar la superficie del sólido por difusión desde el seno de la solución.

2.-Se incorporan ordenadamente al retículo.

El más lento de estos dos procesos determinará la velocidad de crecimiento del cristal.

Mecanismos de formación de precipitados

39



Mecanismos de formación de precipitados.

40

El tamaño como la forma de las partículas del sólido pueden modificarse

Variando las condiciones experimentales

Sobresaturación

pH



Ejemplo

puede obtenerse un precipitado gelatinoso de BaSO_4 si se mezclan soluciones concentradas de $\text{Ba}(\text{SCN})_2$ y de MnSO_4 en mezcla hidroalcohólica.

AgCl precipita en grandes cristales si se lo obtiene desde una solución amoniacal de AgCl evaporando lentamente el amoníaco.

Mecanismos de formación de precipitados.

41

Velocidad de
crecimiento

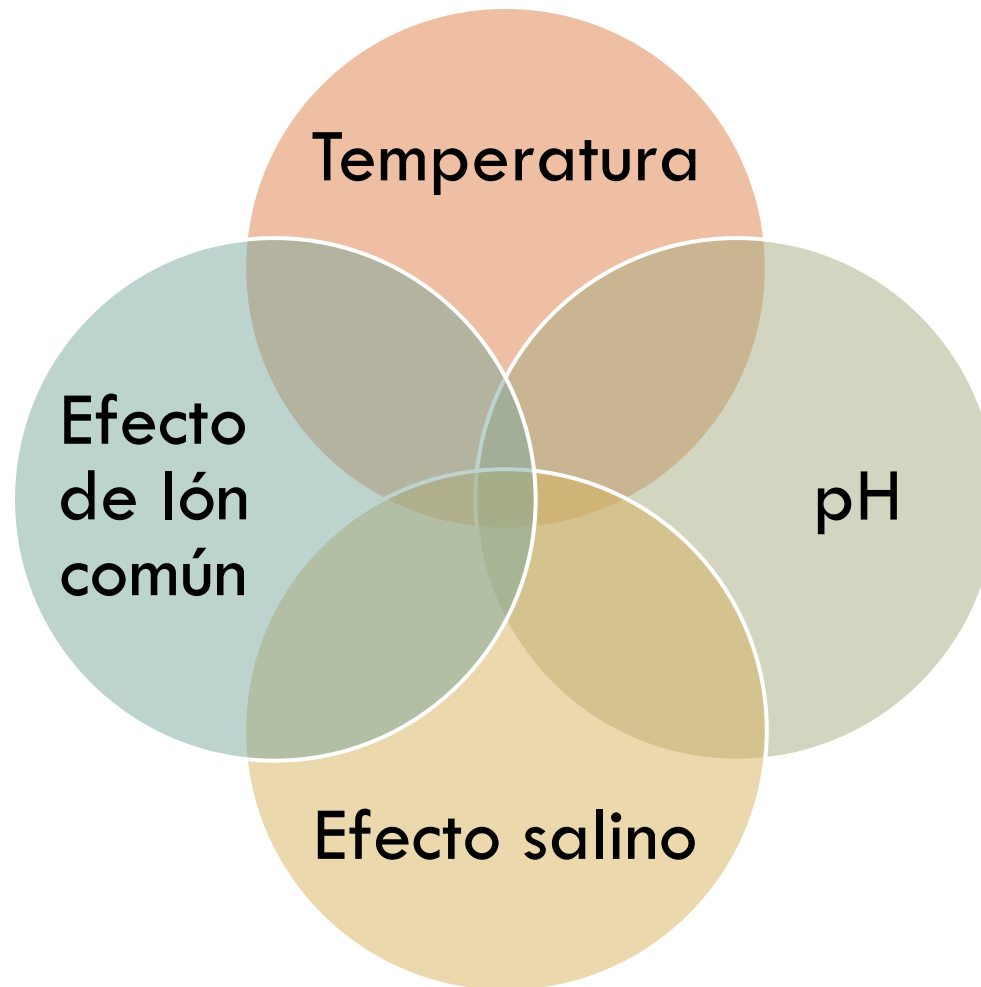
aumenta muy poco al aumentar
la sobre saturación relativa.

$$V_N = K' * A(Q - S)$$

Donde
K' es una constante
A área superficial
Q-S sobresaturación absoluta

Factores que afectan la solubilidad del precipitado

42



43

Electrogravimetría

Análisis Gravimétrico

44

Electrogravimétrico

se deposita una sustancia sobre un electrodo y se determina el cambio de masa del mismo.

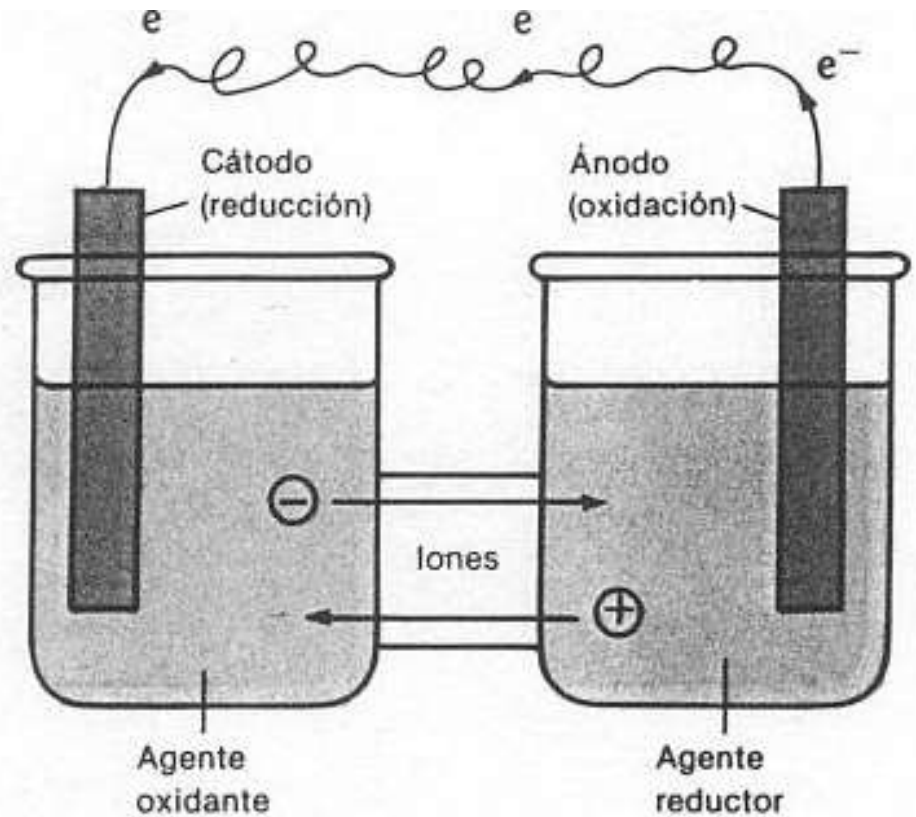
El fin es la determinación de la cantidad de analito presente mediante su conversión electrolítica en un producto que se deposita y se pesa en uno de los electrodos.

Es necesario que haya una corriente eléctrica.

Electrogravimetría

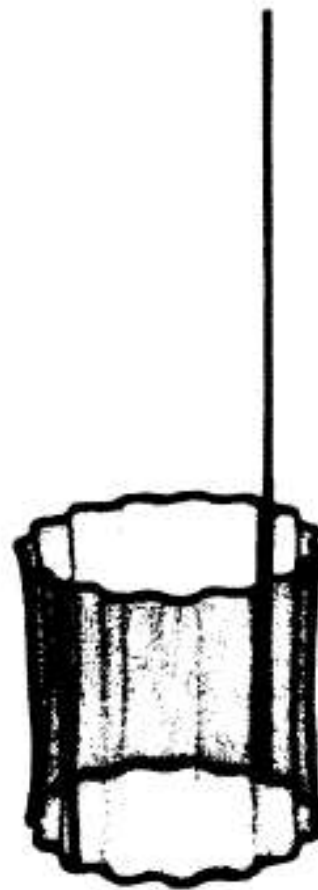
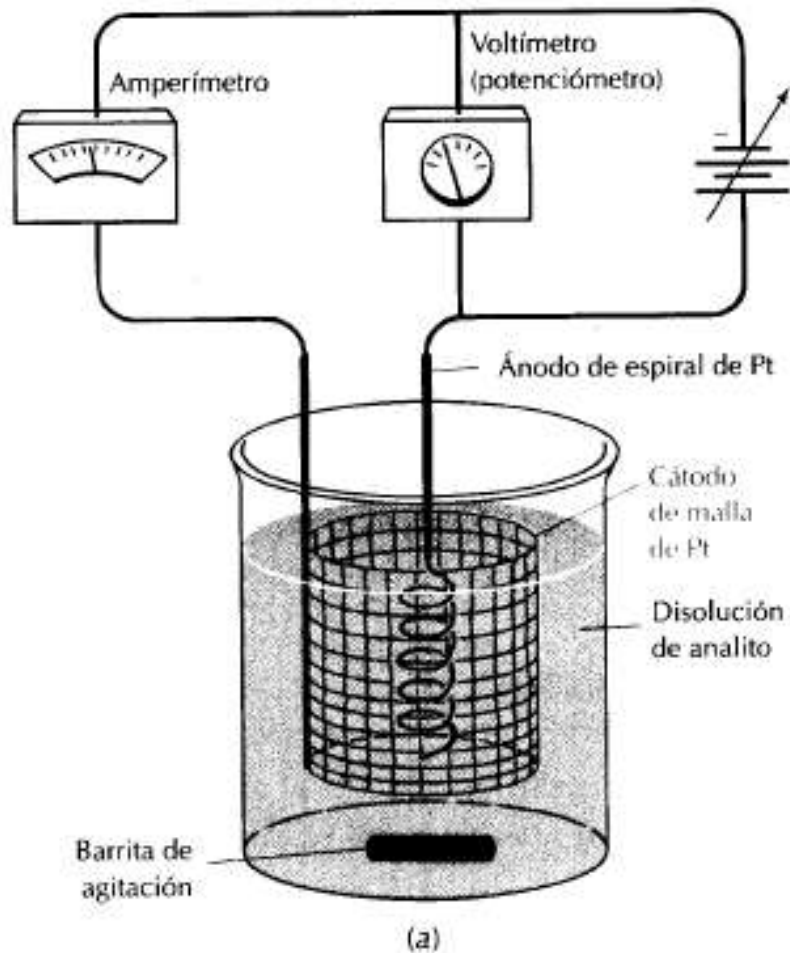
45

□ Celdas electroquímicas



Electrogravimetría

46



Electrogravimetría

47

Electrodos

ELECTRODO DE REFERENCIA (E_{ref})

- *Es una semicelda con un potencial de electrodo conocido, que permanece constante a temperatura constante y es independiente de la disolución del analito.*

ELECTRODO INDICADOR (E_{ind})

- *Se sumerge en la disolución del analito y su potencial varía de manera conocida dependiendo de la concentración del propio analito.*

Electrogravimetría

48

Electrodos

PUENTE SALINO:

- *Impide que se pongan en contacto los componentes del analito con el E_{ref} . El cloruro potásico es un electrolito para el puente salino muy adecuado ya que los iones K^+ y Cl^- presentan una movilidad muy parecida.*

ELECTRODO AUXILIAR :

- *Se emplea cuando hay presencia de e^- , y así cerrar el circuito entre el electrodo indicador y este electrodo auxiliar. Los electrodos formados por interfases líquidas requieren la utilización de estos.*

Electrogravimetría

49

¿Porqué es necesario aplicar un potencial considerablemente mayor para que la reacción ocurra a velocidad apreciable?

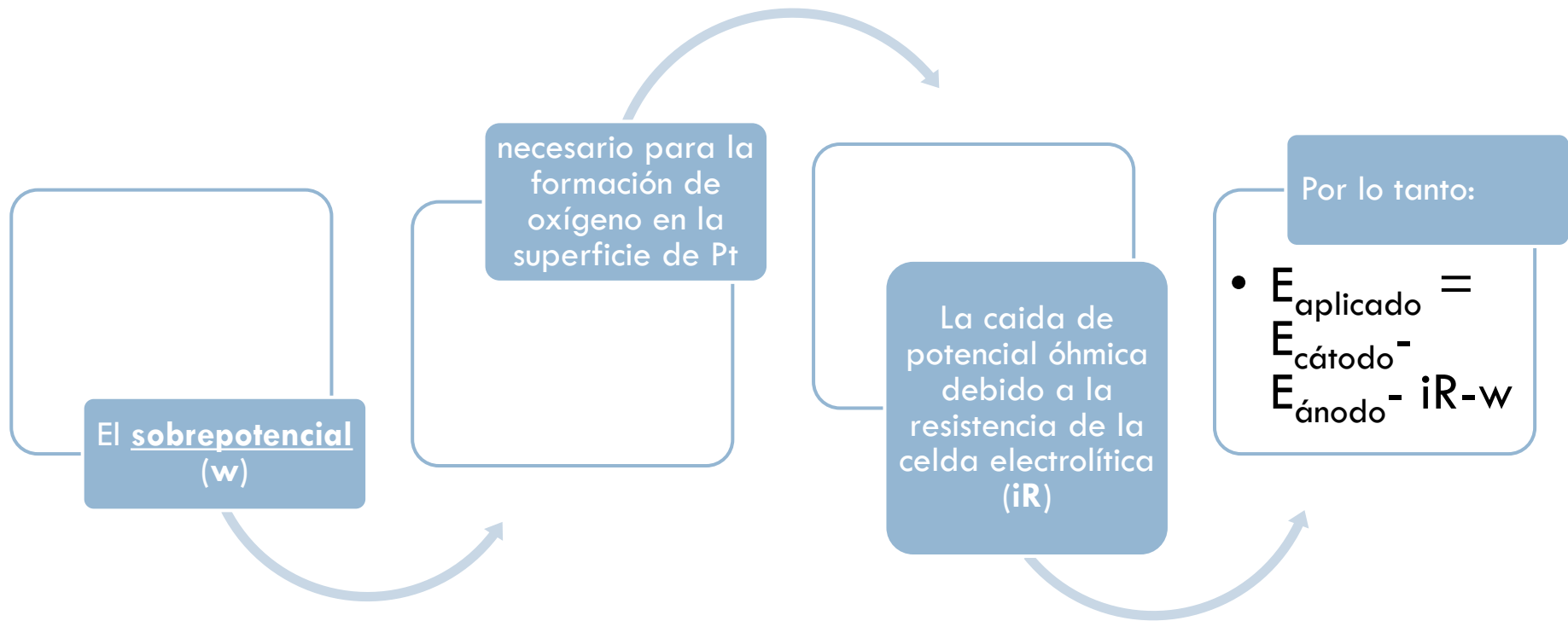
Fundamentalmente por dos factores:

La principal causa es el **sobrepotencial** (w)

La caída de potencial óhmica debido a la resistencia de la celda electrolítica (iR)

Electrogravimetría

50



51

Tema 4

Cálculo Gravimétrico

Profa. Katherine Silva

Objetivos

52

Generales: El alumno será capaz de conocer la herramienta de cálculo que le permita cuantificar el porcentaje en peso o sustancia a determinar.

Específicos: El alumno será capaz de:

- Conocer la importancia y empleo de los factores gravimétricos.
- Establecer la manera de dar un reporte de un análisis químico.
- Interpretar el significado cuantitativo del análisis.

Cálculos de análisis gravimétricos

53



%A

Se necesita conocer:

- Peso de la muestra
- Peso del precipitado

Factor
gravimétrico
(factor químico)

- Está representado siempre por el peso atómico o el peso fórmula de la sustancia buscada por numerador y el peso de la sustancia pesada por denominador.

$$f.q = (PM \text{ de la sustancia buscada} / PM \text{ del precipitado}) \times (a/b)$$

$$\text{gr A} = f.q \times \text{peso del precipitado}$$

$$\%A = (\text{gr A} / \text{gr muestra}) \times 100$$

Cálculos de análisis gravimétricos

54



%A

Se necesita conocer:

- Peso de la muestra
- Peso del precipitado

$f.q = (\text{PM de la sustancia buscada} / \text{PM del precipitado}) \times (a/b)$

$\text{gr A} = f.q \times \text{peso del precipitado}$

$\%A = (\text{gr A} / \text{gr muestra}) \times 100$

Cálculos de análisis gravimétricos

55

EJEMPLOS DE ALGUNOS FACTORES GRAVIMÉTRICOS:

<u>SUSTANCIA PESADA</u>	<u>SUSTANCIA BUSCADA</u>	<u>FACTOR GRAVIMETRICO</u>
BaSO_4	S	S / BaSO_4
BaSO_4	SO_3	$\text{SO}_3 / \text{BaSO}_4$
Fe_2O_3	FeO	$2 \text{ FeO} / \text{Fe}_2\text{O}_3$
Fe_2O_3	Fe_3O_4	$2 \text{ Fe}_3\text{O}_4 / 3 \text{ Fe}_2\text{O}_3$
$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	MgO	$2 \text{ MgO} / \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	P_2O_5	$\text{P}_2\text{O}_5 / \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$

Ejercicios

56

- Una muestra de **602,5 mg** que contiene, entre otros compuestos, sales en formas de cloruros. La muestra se disuelve en agua y los cloruros se precipitan con un exceso de AgNO_3 ; el precipitado de AgCl se filtró, lavó, secó y calcinó obteniéndose un peso de precipitado de **713,4 mg**. Calcular el porcentaje de cloruros en la muestra.

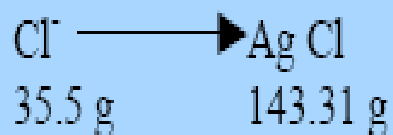
Ejercicios

57



$$602\text{mg}=0.602\text{g}$$

$$713.4\text{ mg}=0.7134\text{g}$$



$$\text{PM Cl} = 35.5\text{ g/mol}$$

$$\text{X} \quad \text{-----} \quad 0.7134\text{ g}$$

$$\text{PMAgCl} = 143.31\text{g/mol}$$

$$\text{X} = 0.1777\text{g}$$

$$\% = 0.1777\text{g} / 0.6025\text{ g} \times 100 = 29.33\%$$

$$R = 29.33\%$$

Ejercicios

58

- Se analizó el fósforo contenido en una roca fosfórica para lo cual se pesó una muestra de **542,8mg**, la que se precipitó en forma de fosfato de amonio y magnesio MgNH_4PO_4 . El precipitado se lavó, secó y calcinó. La calcinación produjo pirofosfato de magnesio que pesó **223,4 mg**. Calcula el porcentaje de fósforo en la muestra y el porcentaje de P_2O_5 en caso de que el fósforo en la roca estuviera como ese compuesto.

Ejercicios

59



Peso molecular del fósforo 31g/mol. Peso molecular del $Mg_2P_2O_7$ 222.6 g

$$62g - \quad 222.6 g \quad x = 6.5 \times 10^{-2}$$

$$X - \quad 0.2234g$$

$$\% = 6.50 \times 10^{-2} g / 0.5428 g \quad \times 100 = \mathbf{11.97 \%}$$



Peso molecular $P_2O_5 = 142$ g/mol

$$142 g - \quad 222.6g$$

$$x = 0.1425 g$$

$$x \quad ---- \quad .2234 g$$

$$\% = 0.1425g / 0.5428g \quad \times 100 = \mathbf{26.2\%}$$

$$\% \text{ de } P = 11.97 \%$$

$$\% \text{ de } P_2O_5 = 26.2 \%$$

Asignación N°2

60