

UNIVERSIDAD NACIONAL EXPERIMENTAL

FRANCISCO DE MIRANDA

ÁREA DE TECNOLOGÍA

PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA

LABORATORIO DE QUÍMICA ANALÍTICA

PRÁCTICA N° 1:

DETERMINACIÓN DE CLORUROS POR GRAVIMETRÍA

Punto Fijo: Noviembre de 2003

INTRODUCCIÓN

El análisis gravimétrico está basado en la Ley de las proporciones definidas, que establece que, en cualquier compuesto puro, las proporciones en peso de los elementos constituyentes siempre son las mismas, y en la Ley de la consistencia de la composición, que establece que las masas de los elementos que toman parte en un cambio químico muestran una relación definida e invariable entre sí.

En el método gravimétrico, el contenido de iones cloruros se determina por medio de la precipitación cuantitativa con nitrato de plata desde una solución acidificada con ácido nítrico concentrado. Luego el precipitado, lavado con agua acidulada, secado en estufa a 130 ° – 150 °C y finalmente pesado.

En la siguiente práctica, se realizará la determinación de iones cloruros a través de un análisis gravimétrico, aplicando las técnicas de cuarteo en la toma de muestras sólidas. Además, se expresará el resultado del contenido de iones cloruros presentes en cubitos de caldo concentrado en términos de porcentaje.

C A P Í T U L O

MARCO TEÓRICO

1. Métodos Gravimétricos de Análisis

En el análisis gravimétrico el analito es convertido en una especie insoluble que se separa por filtración, se lava con una solución adecuada, se seca o se calcina (con lo que generalmente se transforma en otra especie) y se pesa una vez frío. A partir de las masas del producto pesado y del conocimiento de su composición química se calcula la concentración de analito en la muestra.

Es la técnica analítica más antigua, y existe actualmente un prejuicio en contra de ella de parte de algunos químicos analíticos, que atribuyen a la gravimetría lentitud, escasa sensibilidad y obsolescencia; esto requiere algún comentario.

La gravimetría es lenta esta afirmación es cierta si nos referimos al tiempo transcurrido entre el comienzo del análisis y la obtención del resultado, pero no lo es si se considera el tiempo que le demanda al analista. La mayor parte del tiempo transcurre en operaciones que, como digestión del precipitado, secado y calcinación, demandan poca o ninguna atención del personal a cargo. Es además la única técnica absoluta, en el sentido de

que no requiere calibración; todos los otros métodos analíticos requieren alguna forma de calibración previa, ya sea la determinación exacta de la concentración de un reactivo por titulación frente a patrones de alta pureza en el caso de los métodos volumétricos, o la construcción de una curva de respuesta del instrumento frente a varias soluciones de patrones (curva de calibración) en el caso de los métodos instrumentales. La gravimetría, en cambio, sólo requiere el conocimiento de la masa y composición química del producto pesado y una tabla periódica para calcular su peso molecular y el del analito; por lo tanto es la técnica adecuada cuando se debe analizar un número pequeño de muestras.

2. Mecanismo de precipitación.

La formación de una fase sólida en el seno de una solución saturada es un proceso altamente complejo y con características propias del precipitado que se está formando. Por otro lado, precipitados de una misma sustancia pueden cambiar profundamente según las condiciones en que se los obtuvo. Este panorama nos indica que no existe un mecanismo único de precipitación. Sin embargo existen tres etapas en el proceso de precipitación que son comunes a todos los precipitados, si bien ocurren en cada caso con características propias, y que se han considerado para la elaboración de un proceso idealizado de precipitación. Este proceso supone que estas etapas se cumplen sucesivamente y que una de ellas debe completarse antes de entrar en la siguiente, a pesar de que evidencias de diferente tipo indican que en general ocurren con algún grado de simultaneidad. Las tres etapas del modelo idealizado son: Nucleación, Crecimiento y Envejecimiento.

3. Nucleación:

Durante esta etapa se forman cristales sumamente pequeños; como involucran muy poco material, la concentración de la solución prácticamente no se modifica. Se supone que el número de cristales queda definido en esta etapa: una vez formados los núcleos el material en solución se deposita en la etapa de crecimiento sobre ellos y no se forman nuevos núcleos luego de esta etapa. En consecuencia también el tamaño promedio de las partículas se definiría en esta etapa, grande si se formaron pocos núcleos, pequeño si los núcleos fueron muchos.

El cociente $(Q - S)/S$ se conoce como "sobresaturación relativa". De acuerdo con esta expresión, cuanto mayor es la sobresaturación, menor es el tamaño promedio de las partículas, lo que nos indica que se ha formado un mayor número de núcleos. A su vez cuanto mayor sea el valor de S (y generalmente S aumenta con la temperatura), menor será el cociente $(Q - S)/S$, y menor será entonces el número de núcleos formados, resultando en partículas mayores. Para obtener mayor facilidad en el filtrado y lavado, a la vez que menor contaminación con impurezas, es conveniente obtener partículas de mayor tamaño, por lo que de ser posible se deberán ajustar las condiciones de precipitación a fin de mantener en un mínimo el cociente $(Q - S)/S$. Esto permite definir las condiciones en que debe efectuarse una precipitación: para lograr partículas mayores se deben mezclar reactivos diluidos, mantener baja la sobresaturación relativa por mezclado lento y agitación intensa, trabajando en condiciones en las que la solubilidad del precipitado sea alta. Si es necesario, para que la precipitación sea completa, se puede disminuir la solubilidad del precipitado hacia el final de la precipitación, cuando los núcleos ya están formados y una disminución en la solubilidad no resulta en la formación de núcleos nuevos sino en un depósito sobre las partículas ya existentes.

4. Crecimiento:

En esta etapa el material de la solución sobresaturada se deposita sobre los núcleos pre-existentes hasta alcanzar cristales de tamaño macroscópico; idealmente, en esta etapa no se forman nuevos núcleos.

El crecimiento de los núcleos es un proceso complejo: los iones no se depositan al azar sobre la superficie del cristal, deben respetar las secuencias del retículo. En primer lugar, los iones deben alcanzar la superficie del sólido por difusión desde el seno de la solución, y luego se irán incorporando ordenadamente al retículo. El más lento de estos dos procesos determinará la velocidad de crecimiento del cristal.

Durante el crecimiento pueden incorporarse al cristal iones extraños o moléculas de solvente, con dimensiones distintas a las de los iones reticulares; así se generan defectos cristalinos, con formación de escalones o dislocaciones, que aceleran el crecimiento. Cuando la sobresaturación relativa es muy elevada la cantidad de iones que alcanzan la superficie del cristal por difusión es muy alta, superior a la que soporta un crecimiento ordenado. En casos extremos se produce un crecimiento dendrítico, resultante en partículas con una gran superficie por unidad de masa y que al microscopio presentan aspecto de ramas de pino. Una característica importante de los cristales dendríticos es que se impurifican con facilidad y se quiebran fácilmente, lo cual va en detrimento de las propiedades buscadas en un precipitado.

5. Envejecimiento:

Cuando un sólido recientemente precipitado se deja por algún tiempo en contacto con la solución a partir de la cual se obtuvo ("aguas madres"), sobre todo a temperatura elevada, se forman cristales más grandes y regulares que son más fácilmente filtrables y también más puros.

6. Contaminación de los precipitados:

La contaminación de un precipitado por precipitación simultánea o postprecipitación es un problema que revela un enfoque incorrecto del análisis; no deben aplicarse métodos de análisis por precipitación sin conocer exactamente la composición general de la matriz de la muestra, es decir conocer cuáles son las sustancias que acompañan al analito problema de modo de eliminar previamente todos los posibles interferentes. Estos dos tipos de contaminación no ocurrirán durante un análisis correctamente planificado, y no serán tratados.

Por coprecipitación, existen dos mecanismos posibles: a) adsorción de impurezas en la superficie y b) oclusión o arrastre de impurezas al interior del retículo.

7. Adsorción:

Las impurezas son retenidas sobre la superficie de las partículas primarias. Al estudiar las características de los coloides vimos que existen en la interfaz sólido-solución cargas puntuales no saturadas que atraen electrostáticamente a iones presentes en el seno de la solución, formándose una capa primaria adsorbida sobre la superficie del retículo. La presencia de esa capa primaria determina la existencia de una capa difusa de contraiones en la solución cercana a la superficie del sólido. El sólido precipitado siempre tiende a adsorber como capa primaria al ión de su retículo presente en exceso.

8. Oclusión:

Consiste en el arrastre de impurezas en el interior de un cristal durante su crecimiento. Existen dos mecanismos posibles, los que pueden ocurrir separada o simultáneamente:

(a) Oclusión de iones extraños en el retículo del precipitado. Se trata de iones capaces de sustituir a los cationes o aniones del retículo cristalino. Generalmente los iones del cristal se sustituyen durante el crecimiento con iones de igual carga y tamaño presentes en la solución. Los cristales que se forman a partir de estas sustituciones constituyen soluciones sólidas y se producen en rangos de concentración específicos.

(b) Oclusión de iones que se adsorbieron durante el crecimiento. Se trata de iones que no encajan en el retículo, es decir, no son capaces de sustituir a los iones normales del cristal; en consecuencia la oclusión de los mismos causa imperfecciones en el cristal formado. Como ya se describió, estas oclusiones ocurren generalmente con precipitados de naturaleza cristalina, donde el crecimiento lleva a la formación de cristales relativamente grandes. Los iones extraños ocluidos pueden ser eliminados en gran medida durante la maduración: en la redisolución y reprecipitación que ocurre durante la digestión de cristales imperfectos se forman cristales con menor superficie expuesta. Las impurezas inicialmente ocluidas retornan a la solución y

no vuelven a adsorberse pues la velocidad de crecimiento cristalino durante la digestión del precipitado es mucho más lenta que en la formación inicial del sólido.

PARTE EXPERIMENTAL

• Materiales, Reactivos y Equipos:

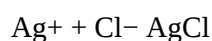
MATERIALES:	REACTIVOS:	EQUIPOS:
• Desecadores. • Embudos. • Papel filtro Whatman n°41 • Vasos precipitados 600ml. • Varilla de agitación . • Espátula. • Soporte universal. • Pinza de tres dedos. • Vidrio Reloj. • Pizeta para agua destilada. • Barras magnéticas. • Buretas de 25 ml. • Pinzas para buretas.	• Nitrato de plata 0.1 M • Cloruro de Sodio 0. 1 M • Acido Nitrico Diluido.	• Balanza Analítica. • Estufa. • Plancha de calentamiento con Agitación.

• Naturaleza y Estado de la Muestra:

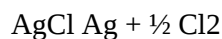
El cubito de caldo concentrado se elabora en base a los siguientes ingredientes: Sal, almidón de maíz, aceite vegetal hidrogenado, glutamato monosódico, harina de arroz, azúcar, carne y grasa de pollo, levadura, legumbres y especias. Se encuentra en estado sólido a temperatura ambiente.

• Reacciones Químicas:

Formación del precipitado:



Condiciones de Precipitación:



CAPÍTULO II

DATOS Y RESULTADOS EXPERIMENTALES

• Datos:

g muestra = 0,3 g (cubito)

Molaridad del AgNO_3 = 0,1 M (titulante)

Volumen de NaOH = 0,5 ml

Volumen gastado en la titulación = 15,2 ml

Grupos	Peso de muestra (g)	$(x - \bar{x})^2$
1	0,98	0,1278
2	1,54	0,0410
3	1,16	0,0315
4	1,67	0,1106

$$\bar{x} = 1,3375$$

$$(x - \bar{x})^2$$
$$= 0,2003$$

- Desviación Estándar = 0,2
- Resultado del porcentaje de cloruro presente en el cubito de caldo

$$\% \text{ Cl} = 80,8 \%$$

- Resultado del porcentaje de cloruro basado en el peso de la muestra (valor promedio)

$$\% \text{ Cl} = 110,2762 \%$$

$$\text{Valor (g de muestra)} = 1,3375$$
$$0,2$$

APÉNDICE

(Cálculos Realizados)

Como se obtuvieron dos valores (pesos de muestras) discordantes al valor promedio (1,3375 g) se procedió a calcular si aceptarlos o rechazarlos aplicando la prueba de Q:

Valores discordantes: 1,67 g y 1,54 g

En donde:

Dd = Dato dudoso

Dpd = Dato próximo al dudoso

Dm = Dato menor

- **Para 1,67 g**

- **Para 1,54 g**

Si $Q_{exp} > Q_{crítico}$, el valor dudoso puede descartarse

$Q_{crítico} = 0,765$ (90 %) (Tomado del Skoog – West)

- **Para 1,67 g**

0,1884 > 0,765 Como Qexp es menor a la Qcrítica se toma dicho valor

- **Para 1,54 g**

0,6786 > 0,765 Como Qexp es menor a la Qcrítica se toma dicho valor

Para la desviación estándar:

Sustituyendo:

$$\sqrt{\sum_{i=1}^4 (X_i - \bar{X})^2} = 0,2003 \text{ g} ; n - 1 = 4 - 1 = 3$$

- **Cálculo del porcentaje de cloruro presente en el cubito de caldo para 0,98 g (Valor obtenido)**

Por gravimetría:

$$\% \text{ Cl} = 80,8 \%$$

- **Cálculo del porcentaje de cloruro basado en el valor promedio (1,3375 g)**

$$\% \text{ Cl} = 110,2762 \%$$

Todos estos cálculos son erróneos, el verdadero es:

$$\% \text{ Cl} = 27,208 \%$$

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En ésta práctica se determinó la cantidad de cloruros presente en el cubito de caldo mediante la aplicación del método gravimétrico.

A la solución filtrada se le agregó ácido nítrico concentrado (HNO₃) debido a que éste ayuda a la formación ó crecimiento de las partículas del precipitado. Al realizar la titulación con (AgNO₃) se observó que al momento en que se formó el precipitado, es decir, en el punto final se gastó un volumen igual a 15,2ml de AgNO₃ después se le agregó un exceso de AgNO₃ para así disminuir las pérdidas en el análisis, ya que por más baja que sea la solubilidad del precipitado, siempre quedará ión Cl⁻ en la solución interfiriendo en dicho análisis, ya sea por una disminución del mismo.

Se realizó el calentamiento de la muestra, ya que por medio de ésta se elimina el disolvente y cualquier especie volátil presente en la misma para que no se altere el valor esperado.

El valor de la muestra obtenida fue 0.98 gramos de Cl⁻ presente en el cubito de caldo, el valor promedio obtenido de todos los grupos fue 1.3375 gramos. Al determinar el porcentaje de cloruros se obtuvo un 80.8%, al comparar éste porcentaje con el porcentaje promedio de todos los grupos que fue 110.2762%. Se deduce

que estos porcentajes no son los esperados debido a que los gráficos de muestras obtenidos por todos los grupos fueron erróneos, porque se excedían de los gramos de la muestra tomados (0,33 g). Al calcular el porcentaje de cloruros con 0,33 %, se obtuvo un valor igual a 27,08 % de cloruros.

En la realización de éste experimento se puede considerar la influencia de ciertos factores que pudieron originar que los resultados obtenidos no fueron los esperados:

- Mala utilización de la balanza al momento de pesar la muestra.
- Durante la filtración se pudieron pasar impurezas al licor madre.
- Manipulación inadecuada de los materiales de laboratorio.
- Errores de paralaje (medición del volumen gastado durante la titulación).

Se determinó la cantidad de cloruro presente en un cubito de caldo de forma inadecuada empleando el método gravimétrico. A la solución filtrada se le agregó ácido nítrico concentrado (HNO_3), ya que éste permite que las partículas se unan y formen una masa amorfa, la solución se tituló con Nitrato de Plata (AgNO_3), el volumen gastado fue 15.2ml.

Al precipitado formado: $\text{Ag} + \text{Cl} \rightarrow \text{AgCl}$, se le agregó un exceso de agente precipitante (AgNO_3) para disminuir las pérdidas en el análisis, ya que por más baja que sea la solubilidad del precipitado siempre una parte del ión quedará en solución disminuyendo el resultado del análisis. Mediante el calentamiento de la solución se logró la eliminación del disolvente y de cualquier especie volátil (HNO_3) arrastrado con el precipitado para que interfirieran en el análisis.

El valor de la muestra obtenido fue 0.98 gramos de cloruro en el cubito; el valor promedio obtenido en el laboratorio fue 1,3375 gramos. Al calcular el porcentaje de cloruro por gravimetría se obtuvo un 80.8% comparado con el porcentaje calculado por medio del valor promedio (110.2762%) se puede afirmar que los resultados obtenidos no son representativos debido a que todos los valores son discordantes, el valor a tomar es 0,33 g de muestra (valor tomado del grupo N° 3), por lo cual al calcular el porcentaje de cloruro se obtuvo un valor igual a 27,028.

Los errores en los resultados obtenidos de debió principalmente a los siguientes factores:

- Utilización inadecuada de la balanza analítica al momento de pesar la muestra; por esta razón se obtuvieron excesos de muestras
- Exceso de agua, al momento de diluir el cubito de caldo.
- Pérdida de la muestra durante el filtrado, ya que al doblar el papel de filtro y agregar la solución pequeñas partículas de ésta pasaron al licor madre.
- Errores de paralaje
- El no sustraer el valor del vidrio de reloj, ni el valor del papel de filtro al valor de la muestra.

En ésta práctica de gravimetría se determinó el contenido de iones cloruro presentes en un cubito de caldo concentrado aplicando las técnicas de cuarteo y expresando el resultado en términos de porcentaje. Para transformar la solución en un compuesto prácticamente insoluble se le agregó ácido nítrico concentrado (HNO_3) como coagulante para que las partículas puedan acercarse entre sí formando una masa amorfa que sedimenta haciendo más fácil su filtrado. El volumen gastado en la titulación con Nitrato de Plata (AgNO_3) cuando se forma el precipitado es de 15.2 ml a éste se le añade unas gotas de (AgNO_3) en exceso puesto que aunque su solubilidad es baja, puede quedar un ión (Cl^-) que reduciría el resultado final del análisis.

La muestra obtenida en el cubito de caldo dio como resultado 0.98 gramos de iones cloruro (Cl^-). El valor que se obtuvo de los demás equipos fue de 1.3375 gramos. Cuando se hacen los cálculos para determinar el porcentaje de cloruros resultó de un 80.8%; pero estos valores son erróneos

Existen diversos factores a los cuales se les atribuye la variación de éstos resultados, entre ellos podemos mencionar:

- Exceso de agua en la dilución del cubito.
- Mal procedimiento al momento de filtrar el licor madre.
- Mal uso de la balanza analítica, etc.

De acuerdo con la realización del experimento de la determinación de cloruros por gravimetría, se puede decir que se obtuvo 0.98 gramos de iones cloruros, gastando para ello un volumen de Nitrato de Plata (AgNO_3) de 15.2 ml. Estos gramos obtenidos comparados con el valor promedio y el valor de los otros grupos es aceptable, pero esa desviación observable en el valor, pudo ser debido a que durante la filtración de la muestra se agregó más cantidad de agua que la requerida, lo cual condujo a que disolviera la muestra, por lo que se necesitaba que la muestra quedase en mayor proporción.

Por consiguiente, se obtuvo un 80.8% de iones cloruro presentes en la muestra que con respecto al porcentaje promedio que es 110.2762%, siendo así un porcentaje bastante satisfactorio.

Por otra parte, hay que resaltar que estos valores son discordantes con respecto a los valores que debían obtenerse, que se estima usando los datos verdaderos, como los 0,33 g de Cl^- . Un porcentaje de iones cloruros de 27 %, pero no se logró por posibles errores cometidos durante el peso de la muestra sin restar el valor del papel de filtro y el vidrio reloj. Esto condujo a que la práctica no se diera como esperaba.

La presente discusión es resultado de la aplicación del método gravimétrico para la determinación de cloruros en un cubito de caldo de pollo.

Después de tomar la muestra (cuarteo) y disolverla, se le agrega HNO_3 concentrado con la única finalidad de crear una disolución que permita la formación de coloides y obtener un mejor precipitado. Una vez titulado con AgNO_3 (15,2 ml) la solución se torna de color blanquecino, al agitarlo constantemente durante la titulación se observa la formación de pequeños cristales de precipitados en pocas cantidades.

Con el objeto de obtener más cristales de precipitado y basándonos en el Principio de Le Chatelier, se le agrega más AgNO_3 a la disolución (5ml) para que la reacción ocurra en sentido inverso. Para eliminar los disolventes volátiles de la disolución se procede a calentar agitando constantemente sin llegar al punto de ebullición. Después se deja reposar (30 min) la muestra para obtener mejores cristales.

Después de filtrar y secar los mismos se obtuvieron 0.98 gramos de cristales de cloruro de plata (AgCl) un valor en lo personal algo representativo respecto al promedio de los grupos. Al determinar estequiométricamente las proporciones de cloruros se obtuvo un $\% \text{Cl} = 80.8\%$ lo que nos lleva a opinar el fracaso del experimento en cuanto a la obtención de cloruros se refiere. Es un fracaso, ya que el peso de la muestra obtenida unido al porcentaje de cloruros no corresponde con los valores lógicamente obtenibles que son de 0,33 g de Cl^- y un $\% \text{Cl} = 27,028\%$. Se atribuyen estos errores en los valores a factores externos durante la pesada como el peso del papel filtro y el vidrio de reloj. La falta de la pericia necesaria para manejar la balanza, pudo haber acarreado una lectura errada de la misma; se presume esto desde el inicio de la práctica.

En esta práctica, se aplicaron las técnicas de cuarteo para una muestra de cubito de caldo concentrado, a fin de reducir el tamaño de dicha muestra a la cantidad deseada.

Ciertos parámetros que de alguna manera influyeron en los resultados erróneos

- Mal manejo de la balanza.
- Errores de paralaje

CONCLUSIONES

- Se logró la determinación de iones cloruros contenidos en el cubito de caldo mediante el método gravimétrico. Este es un método de análisis cuantitativo basado en la determinación de la composición cuantitativa de la sustancia problema (cubito de caldo) midiendo la masa por medio de la pesada; utilizando la balanza analítica.
- Se empleó la técnica de cuarteo para la obtención de una muestra representativa de composición más ó menos homogénea, a partir de la cual obtener la solución madre desde donde se precipita el ión cloruro.
- El crecimiento de las partículas está determinado por su velocidad de formación, y ésta depende del grado de sobresaturación de la solución que por su parte depende de la temperatura.
- Por diferentes factores, no se obtuvieron los resultados esperados, por lo que el porcentaje de cloruros se determinó basándose en un valor de muestra igual a 0,33 g

FUENTE

SKOOG, Douglas y otros. Química Analítica. Séptima Edición. Editorial Mc Graw Hill.

Blanco