

METODOLOGÍA DEL ANÁLISIS QUÍMICO. PROBLEMAS.

1. Para determinar la concentración de nitrógeno en un alimento se utilizó el método de Kjeldahl. Una muestra de 1 g se sometió a digestión completa con H_2SO_4 concentrado a ebullición. El líquido resultante de la digestión se alcalinizó con NaOH concentrado y se destiló, recogiendo el NH_3 producido en 20 ml de una disolución de HCl . El exceso de HCl consumió hasta el punto final (viraje de rojo de metilo) 5 ml de una disolución diluida reciente de NaOH .
- Para determinar la concentración de la disolución de HCl , 10 ml de la misma se diluyeron a 100 ml con H_2O y 25 ml de esta disolución diluida se valoraron con AgNO_3 0.042 M consumiéndose 5,95 ml hasta el punto final.
 - Al normalizar la disolución diluida reciente de NaOH 1 g de hidrogenoftalato potásico (sptp) ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) necesitó la adición de NaOH hasta el punto final.
 - La disolución inicial de HCl se empleó también para valorar 0.1225 g de una muestra de carbonato sódico con impurezas inertes, la cual precisó 20.4 ml de esa disolución de ácido para alcanzar el punto final de rojo de metilo.

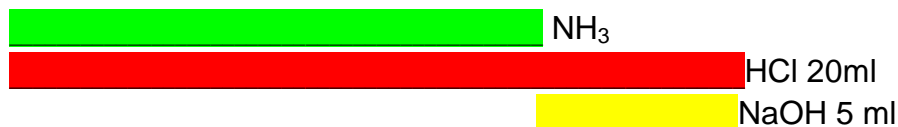
Indicar las reacciones que tienen lugar y calcula:

- a) La concentración molar de la disolución de HCl inicial.
 - b) La concentración molar de la disolución de NaOH .
 - c) La concentración del nitrógeno en el alimento (en %).
 - d) La riqueza de la muestra de carbonato sódico (en %).
2. Una muestra de 2 g que contiene MnCl_2 , MgCl_2 , BaCl_2 y otros componentes se disolvió en ácido nítrico y se aforó a 250 ml (disolución A).
- Una alícuota de 50 ml de la disolución A se oxidó adecuadamente transformándose el Mn^{+2} en MnO_4^- . Se aforó con H_2O a 100 ml y 25 ml de esta disolución consumieron 10 ml de una disolución de Fe^{2+} 0.05 M. Suponer que la oxidación de Mn^{+2} fue cuantitativa y que la interferencia debida al Cl^- se ha eliminado.
 - En otra alícuota de 50 ml de disolución A se precipitó Ba^{2+} con sulfato, se filtró y el precipitado seco pesó 0,05 g.
 - A 10 ml de disolución A se añadió 25 ml de disolución de AgNO_3 0.1 M y el exceso de Ag^+ se valoró con KSCN 0,12 M utilizando sal férrica como indicador, consumiendo 10 ml.
- Expresa ajustadamente las reacciones que tienen lugar y calcula los porcentajes en la muestra de:
- a) Mn^{+2}
 - b) Ba^{+2}
 - c) Cl^-
 - d) Mg^{+2}

RESOLUCIÓN PROBLEMAS:

1. Kjeldahl \rightarrow NH₃

1 GRAMO
NITROGENO



Moles NH₃ = moles HCl – moles NaOH

Mol HCl

10ml ---- agua ---- 100ml

↳ 25ml vs AgNO₃ (0.042 M, 5.95ml)

HCl + AgNO₃ \rightarrow HNO₃ + AgCl estequiometria 1:1

Moles HCl = moles AgNO₃ = 0.042 · 5.95 · 10⁻³ = 2.499 · 10⁻⁴ moles de HCl en la alícuota de 25ml, multiplicando por 4 obtendremos la cantidad que hay en los 100 ml de la disolución original, 9.996 · 10⁻⁴ moles, que son los mismos que hay en los 10ml de HCl inicial, con lo que dividiendo entre 10 se obtienen los moles que hay en cada mililitro, y multiplicando por 20 obtenemos los moles en los 20ml, llegando a que son 1.9992 · 10⁻³ moles.

$M = \frac{n}{V}$; $M = 9.996 \cdot 10^{-4} / 100 \cdot 10^{-3} = 9.996 \cdot 10^{-3} M \sim 0.1 M$

Mol NaOH

Moles NaOH = moles KHC₈H₄O₄ = 1g / Mr (204.1) = 4.899 · 10⁻³ moles en 20.6ml

Moles NaOH = 4.899 · 10⁻³ / 20.6 = 2.378 · 10⁻⁴ mol en 1ml

Moles NaOH = 2.378 · 10⁻⁴ · 5 = 1.1892 · 10⁻³ moles

$M = \frac{n}{V}$; $M = 4.899 \cdot 10^{-3} / 20.6 \cdot 10^{-3} = 0.2378 M$

Mol NH₃

Moles NH₃ = moles HCl – moles NaOH

HCl + NaOH = NaCl + H₂O estequiometria 1:1

NH₃ + HCl = NH₄⁺ + Cl⁻ estequiometria 1:1

Moles NH₃ = 1.9992 · 10⁻³ moles - 1.1892 · 10⁻³ moles = 8.1 · 10⁻⁴ moles

gr de N

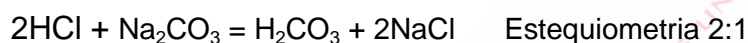
Como tenemos los moles de NH_3 y la estequiometria con el N de la carne es 1:1 basta con multiplicar por el peso molecular del nitrógeno (14) para obtener los gramos, que serian 0.01134g. Comparando esta cantidad con el gramos inicial de muestra, obteniendo que es e **1.135%**.

Riqueza

	HCl 20.4ml 0,1 M
	CaCO ₃ 0.1225g

ROJO DE METILO

Usando rojo de metilo como indicador el punto de equivalencia se muestra cuando se han neutralizado los dos protones posibles del ácido carbónico.



Por cada mol de HCl se consumen 2 moles de Na_2CO_3

$$\text{Mol HCl} = 2 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3$$

$$\text{Mol Na}_2\text{CO}_3 = \text{Mol HCl} / 2.$$

$$M = \frac{m}{V}$$

$$\text{Mol HCl} = 20.4 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 20.4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{Mol Na}_2\text{CO}_3 = 20.4 \cdot 10^{-4} / 2 = 10.2 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

Multiplicando por el peso molecular del Na_2CO_3 (106) se obtienen los gramos, obteniéndose 0.108 gramos. Comprando esta cantidad con la cantidad de muestra inicial (0.1225 gramos) se puede calcular el tanto por ciento de riqueza en la muestra, resultado ésta del **88.26%**.

2.

2 GRAMOS
 $MnCl_2$, $MgCl_2$,
 $BaCl_2 \cdot X$.

250ml.

↳ 50ml $Mn^{+2} \rightarrow MnO_4^-$ añade H_2O hasta 100ml.

↳ 25ml vs 10ml Fe^{2+} 0.05M.

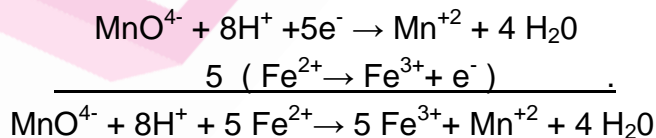
↳ 50ml se precipita el Ba^{2+} con $SO_4^{-2} \rightarrow BaSO_4$ 0.05g

↳ 10ml + 25ml $AgNO_3$ 0.1 M, y por retroceso consume 10ml $KSCN$ 0.12M.

Muestra
 $AgNO_3$ 0.1 M 25ml
 $KSCN$ 0.12M 10 ml

% Mn^{+2}

El Mn^{+2} se oxida a MnO_4^- y éste se valora con Fe^{2+} , con lo que vuelve a aparecer el Mn^{+2} junto a Fe^{2+} . Siendo la reacción rédox la siguiente:



El MnO_4^- es 1:1 con el Mn^{+2} , y éstos a su vez son 1:5 con el Fe^{2+} .

Moles Fe^{2+} = 5 veces los moles Mn^{+2} .

Moles Fe^{2+} = $0.05 \times 10 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-4}$ moles.

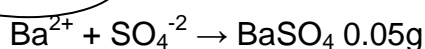
Moles Mn^{+2} = $5 \cdot 10^{-4} / 5 = 1 \cdot 10^{-4}$ moles

Multiplicando los moles por el peso molecular del Mn^{+2} (54.9) se obtienen 0.00549g de Mn^{+2} en 25ml. Para obtener los gramos en 100ml basta con multiplicar por 4, obteniendo 0.02196 gramos de Mn^{+2} en la alícuota de 50ml, para

obtener los gramos en 250ml basta con multiplicar esta cantidad por 5, llegando a 0.1098 gramos.

Si comparamos esta cantidad con los 2 gramos iniciales de muestra, podemos concluir que el porcentaje de Mn⁺² en la muestra es del 5.49%.

% Ba⁺²



La estequiometria del precipitado con el Ba²⁺ es 1:1, luego:

Moles Ba²⁺ = moles BaSO₄

Moles BaSO₄ = 0.05g / Mr (233.4) = 2.1422·10⁻⁴ moles.

Gramos Ba²⁺ = 2.1422·10⁻⁴ x Mr (137.3) = 0.0294124g en la alícuota de 50ml.

Para conocer la cantidad total de Ba existente en los 250ml de la dilución inicial basta con multiplicar por 5 obteniéndose 0.147 gramos de Ba. Estos gramos se comparan con los 2 gramos de muestra inicial, concluyendo que el porcentaje de Ba en la muestra es del 7.35%.

% Cl⁻

Lo que valora el AgNO₃ en la alícuota de 10ml son todos los cloruros presentes en la disolución, no pudiendo comparar si iban ligados al Ba, Mn o Mg.

↳ 10ml + 25ml AgNO₃ 0.1 M, y por retroceso consume 10ml KSCN 0.12M.

Muestra

AgNO₃ 0.1 M 25ml

KSCN 0.12M 10 ml

moles Cl⁻ = moles AgNO₃ – moles KSCN

AgNO₃ + Cl⁻ → AgCl + NO₃⁻ estequiometria 1:1.

Moles AgNO₃ = moles Cl⁻

Moles AgNO₃ = 0.1 x 25·10⁻³ = 25·10⁻⁴ moles

AgNO₃ + KSCN = AgSCN + KNO₃ estequiometria 1:1.

Moles KSCN = 0.12 x 10·10⁻³ = 1.2·10⁻³ moles

moles $\text{Cl}^- = \text{moles AgNO}_3 - \text{moles KSCN}$

moles $\text{Cl}^- = 25 \cdot 10^{-4} - 1.2 \cdot 10^{-3} = 1.3 \cdot 10^{-3}$ moles en 10ml.

Para obtener los moles de Cl^- en la disolución original hay que multiplicar por 25, obteniéndose un total de 0.0325 moles de Cl^- . Si multiplicamos este número por el peso molecular del cloro (35.5) obtenemos que la muestra inicial contiene 1.15375 g de cloro, que comparándolo con los 2 gramos, llegamos a que el porcentaje de **cloro** en la muestra es del **57.6875%**.

% Mg

Para calcular el % de Mg en la muestra basta con suponer que los otros componentes mencionados en el enunciado no contienen cloro, y restar de la cantidad total de moles de cloro de la muestra los moles de MnCl_2 , y BaCl_2 ya que:
moles $\text{Cl}^- = 2 \text{ moles MnCl}_2 + 2 \text{ moles BaCl}_2 + 2 \text{ moles MgCl}_2$ ya que:

$\text{MnCl}_2 = \text{Mn}^{+2} + 2\text{Cl}^-$ estequiometría 1:2

$\text{BaCl}_2 = \text{Ba}^{+2} + 2\text{Cl}^-$ estequiometría 1:2

$\text{MgCl}_2 = \text{Mg}^{+2} + 2\text{Cl}^-$ estequiometría 1:2

moles $\text{MgCl}_2 = 0.0325 - 2(2 \cdot 10^{-3}) - 2(1.0711 \cdot 10^{-3})$

moles $\text{MgCl}_2 = 0.2635 / 2$

moles $\text{MgCl}_2 = 0.0131789$ moles.

Multiplicando estos moles por el peso molecular del Mg (24.3) se obtienen los moles de Mg presentes en la disolución inicial 0.32024 gramos. Comprando esta cantidad con los 2 gramos iniciales de muestra se llega a que el porcentaje de **Mg** es del **16.01%**.

METODOLOGÍA DEL ANÁLISIS QUÍMICO. TEORÍA.

1. Considerando su calidad ¿Cómo puede ser la información generada por los procesos analíticos?
2. La primera etapa en la selección de un proceso analítico es la formulación de la cuestión /problema a resolver ¿Qué hay que considerar para ello?
3. ¿Qué son errores aleatorios?
4. Se analiza una muestra de referencia certificada cuya concentración de Cr VI es 0.56%, Las concentraciones de Cr VI obtenidas mediante el método de análisis A sobre 5 alícuotas son: 0.670, 0.674, 0.65, 0.621, 0.599%. Indica el valor de los siguientes parámetros:
 - a) Media aritmética
 - b) Desviación estándar
 - c) Coeficiente de variación
 - d) Error determinado
5. Para aumentar la selectividad de un método analítico se deben eliminar las interferencias ¿Cómo se pueden separar o eliminar las interferencias?
6. En un método comparativo en el que existe una relación lineal entre señal y concentración de analito ¿Qué diferencia hay entre la sensibilidad y el límite de detección?
7. ¿Cuáles son las características de una reacción volumétrica?
8. Una de las etapas del proceso de formación de precipitados es la agregación. ¿En qué consiste, con qué proceso compete y cual es el proceso contrario?

9. ¿Cómo se deben muestrear los sistemas dinámicos como una cinta transportadora de carga mineral, un río o una acequia?
10. Ventajas de la digestión asistida por microondas usando recipientes cerrados.

RESOLUCIÓN TEORÍA.

1. Considerando su calidad ¿Cómo puede ser la información generada por los procesos analíticos?
Cualitativa: presencia o ausencia de las especies inorgánicas (cationes o aniones) y orgánicas, y por extensión bioquímicas como enzimas, ácidos nucleicos, etc.
Cuantitativa: concentración/actividad de las especies anteriores.
Estructural: distribución espacial de los átomos que forman las moléculas, como las proteínas, los nucleótidos, los minerales, etc.
2. La primera etapa en la selección de un proceso analítico es la formulación de la cuestión /problema a resolver ¿Qué hay que considerar para ello?
-Sobre la muestra: diseño del plan de toma de muestra (¿Dónde, como, cantidad, numero, conservación, transporte, almacenamiento, error tolerable en el muestreo, destrucción?)
-Sobre los analitos: ¿Concentración, exactitud/precisión requerida, hay interferentes?
-Sobre equipos, patrones y reactivos: ¿Cuáles se necesitan, los tenemos, hay que adquirirlos, costes, mantenimiento de los mismos?
-Tiempo disponible
-Otros medios: personal adecuado, almacenes, eliminación de residuos..

-En esta etapa: recabar la máxima información posible para elegir el proceso analítico más adecuado.

3. ¿Qué son errores aleatorios?

Los errores aleatorios o indeterminados son imprescindibles, pueden ser positivos o negativos, o incluso variar con el tiempo.

Se manifiestan cuando al hacer una serie de análisis de la misma muestra en las mismas condiciones, el mismo operador, se obtienen resultados que se agrupan más o menos en torno a un valor central.

Al aumentar el número de medidas disminuyen por compensarse unos con otros. Afectan a la precisión de los resultados (dispersión) y se estiman mediante la desviación típica s . Pueden minimizarse pero anularse totalmente.

4. Se analiza una muestra de referencia certificada cuya concentración de Cr VI es 0.56%, Las concentraciones de Cr VI obtenidas mediante el método de análisis A sobre 5 alícuotas son: 0.670, 0.674, 0.65, 0.621, 0.599%. Indica el valor de los siguientes parámetros:

a) Media aritmética

$$X = \sum_i^n X_i / n$$

$$X = 0.64\%$$

b) Desviación estándar

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - X)^2}{n-1}} \quad S = \pm 0.03\%$$

c) Coeficiente de variación

$$CV = \frac{s}{X} \cdot 100 \quad CV = \pm 4.7\%$$

d) Error determinado

$$E = X - X_{\text{verdadero}} \quad E = +0.08\%$$

5. Para aumentar la selectividad de un método analítico se deben eliminar las interferencias ¿Cómo se pueden separar o eliminar las interferencias?

- Separación real:

a) Extracción líquido-líquido

b) Separación cromatográfica y extracción en fase sólida. Es una separación por tiempos de retención en una columna donde hay una fase estacionaria.

Se usa mucho con los compuestos orgánicos, pero también con cationes y aniones inorgánicos.

c) Precipitación selectiva

d) Destilación

- Separación no real:

a) Por selección de una longitud de onda en la que el analito se absorbe y los interferentes no.

b) Enmascaramiento.

6. En un método comparativo en el que existe una relación lineal entre señal y concentración de analito ¿Qué diferencia hay entre la sensibilidad y el límite de detección?

Sensibilidad: relación entre la señal analítica (Y) y la concentración de analito (X). Se mide a partir de la pendiente b de la recta de la señal

$Y = a + bX$, donde a es la señal del blanco. A mayor valor de mayor sensibilidad, $b = (Y - a)/X$. La sensibilidad es una relación y es mayor si con un pequeño incremento de X se produce un incremento grande de Y.

Límite de detección (LD): es la menor concentración de analito que un método analítico puede detectar en forma fiable, es decir, significativamente distinta de la concentración del blanco. Está relacionado con la desviación estándar del blanco s_{bl} y la sensibilidad b. El LD numéricamente es la concentración de analito cuya señal neta (Y-a) es igual a 3 veces el ruido R o lo que es lo mismo, tres veces s_{bl} . Por lo que $(Y - a)/b = 3s_{bl}/b$.

Son inversos de modo que a mayor sensibilidad menor LD, pero depende del ruido.

7. ¿Cuáles son las características de una reacción volumétrica?

Cuantitativa

Rápida

Estequiométrica

Procedimiento fácil para indicar el punto de equivalencia de la valoración en presencia del indicador.

Existencia de un patrón como reactivo valorante.

8. Una de las etapas del proceso de formación de precipitados es la agregación. ¿En qué consiste, con qué proceso compite y cual es el proceso contrario?

Consiste en que las partículas coloidales se agregan o coagulan formando partículas más grandes por efecto de la temperatura, agitación o adición de electrolito.

La agregación compite con el crecimiento cristalino y se obtiene una mezcla de cristales grandes (los que interesa obtener) con agregados y micro agregados. Las aguas madres pueden quedar atrapadas (ocluidas) en el interior de las partículas por adsorción superficial.

El proceso contrario de la agregación es la pectización.

9. ¿Cómo se deben muestrear los sistemas dinámicos como una cinta transportadora de carga mineral, un río o una acequia?

Cuando se muestrea una gran cantidad de material en una corriente continua la muestra debe tomarse a intervalos de tiempo regulares en toda una sección transversal y con un método fijo. Lo ideal es el muestreo continuo o, si es posible, que los intervalos sean cortos. A veces se deben tomar muestras a intervalos diferentes más cortos si es necesario porque se alcanzan o sobrepasan los límites de tolerancia para tomar decisiones y corregir el problema.

10. Ventajas de la digestión asistida por microondas usando recipientes cerrados.

Al trabajar a alta presión se incrementa la temperatura de ebullición y el poder de oxidación de los ácidos, esto permite digerir la mayoría de las muestras usando solo HNO_3 o $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (evitando el uso de HClO_4 o H_2SO_4) y a muy alta velocidad.

No hay contaminación externa.

No hay pérdidas de analitos.

Fuente: enunciados correspondientes a exámenes de diferentes años de la Universidad de Valencia.