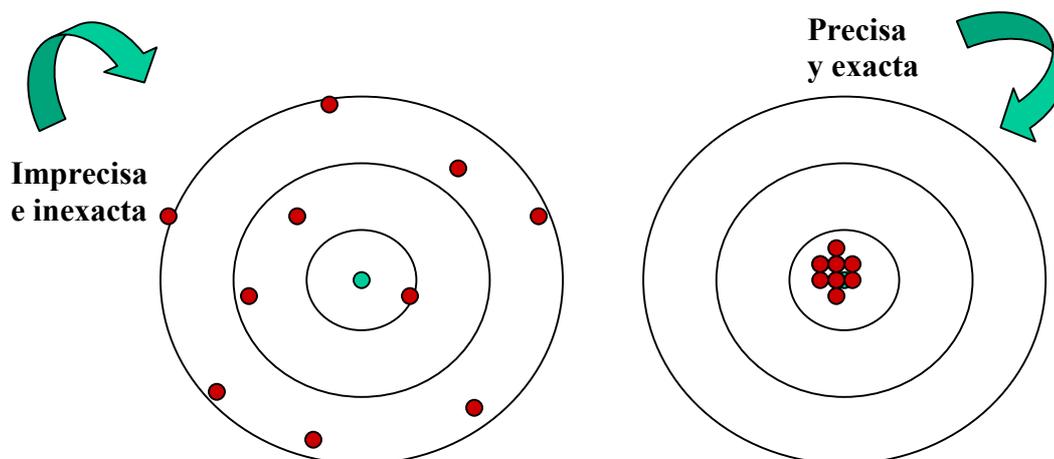


Cuantitativa

PRÁCTICAS 4.- a 6.-**PROCESO ANALÍTICO: ETAPA DE MEDIDA. ANÁLISIS CUANTITATIVO
TRATAMIENTO DE DATOS ANALÍTICOS.**

- **EXACTITUD:** Grado de concordancia entre el valor medido experimentalmente y el valor verdadero o el valor aceptado como verdadero
- **PRECISIÓN:** Grado de concordancia entre todos los valores medidos experimentalmente de réplicas de la misma cantidad



- **CLASIFICACIÓN DE ERRORES**

CÁLCULOS ESTADÍSTICOS BÁSICOS

- **Medida de la tendencia central:**
 - *Media x (muestra) ó μ (población)*
 - *Mediana*
- **Medida de la dispersión**
 - *Intervalo de confianza w*
 - *Desviación estándar s (muestra) ó σ (población)*
 - *Coefficiente de variación porcentual $CV\%$*

RECHAZO DE RESULTADOS ANÓMALOS

- **Test Q (Dixon):**
 - Q_0

PRÁCTICA 4.-**GRAVIMETRÍA: DETERMINACIÓN DE NIQUEL CON DIMETILGLIOXIMA****PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

Asegúrese que la placa de vidrio filtrante está bien limpia, etiquétela y séquela dentro de la estufa a 110°C. Recoja la placa filtrante, cuidadosamente, con unas pinzas termogravimétricas y colóquela durante media hora dentro del desecador hasta que se enfríe. Recoja la placa filtrante (con unas pinzas) y proceda inmediatamente a su pesada en una balanza analítica. Repita el secado de la placa hasta conseguir peso constante (diferencia entre dos pesadas consecutivas menor de 0,3mg). Mantenga la placa en el desecador hasta su empleo.

La disolución problema de Ni²⁺ (10 mL) se diluye con agua destilada 10 veces, se le añaden 5 gotas de HCl concentrado y se calienta a unos 80°C (baño maría). Se añaden 40 mL de disolución alcohólica de dimetilglioxima al 1% en etanol y, después, NH₄OH (1:1), muy lentamente y con agitación constante, hasta la aparición de un precipitado rosa fuerte y seguir adicionando NH₄OH (1:1) hasta reacción ligeramente alcalina. Comprobar que la precipitación ha sido cuantitativa.

Se agita y se deja media hora al baño maría, añadiendo, de vez en cuando, NH₄OH (1:1) para reponer el NH₃ evaporado. Se deja enfriar a temperatura ambiente y en reposo durante media hora. Se filtra la suspensión obtenida, una vez fría, mediante un sistema de succión a presión reducida (vacío muy suave) sobre placa filtrante de porosidad 4 (previamente pesada). Recoger todo el precipitado ayudándose con una varilla policia. Se lava el precipitado obtenido con agua destilada caliente hasta eliminación de cloruros.

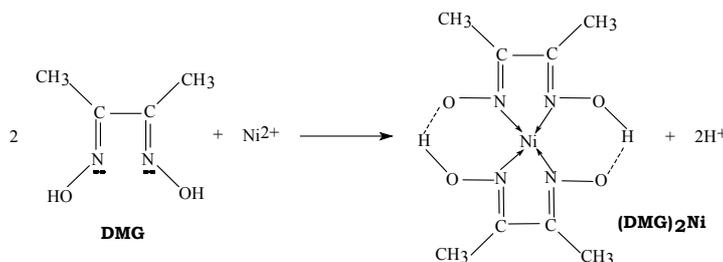
Se lleva la placa a una estufa termostata a 110-120°C, se seca el precipitado durante 1 hora y se pesa después de dejar enfriar la placa en un desecador. Repetir la operación de secado a intervalos de 15 min. hasta conseguir un peso constante.

CÁLCULOS

- Determinar el % de Ni(II) contenido en la muestra (Peso fórmula del (DMG)₂Ni = 288,93 g/mol) y el rendimiento de la separación
- Realizar el tratamiento estadístico considerando los resultados de todos los alumnos del curso. Expresar la exactitud y la precisión del método. Comentar los resultados obtenidos.

CUESTIONES

1. ¿Por qué no se añade el reactivo directamente a la disolución alcalina?
2. ¿Por qué es necesario añadir NH₄OH para que se produzca la reacción de precipitación?
3. ¿Sería posible adicionar NaOH en vez de NH₄OH?
4. ¿Por qué hay que controlar la adición de DMG?
5. ¿Qué sustancias interfieren en su precipitación?. ¿Cómo se podría evitar dichas interferencias?.

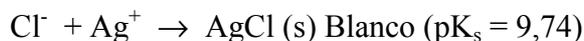
REACCIÓN

PRÁCTICA 5.-**A. VOLUMETRÍA DE PRECIPITACIÓN:****DETERMINACIÓN DE CLORUROS EN UNA MUESTRA DE AGUA DE MAR
(APLICACIÓN AL CÁLCULO DE LA CLORINIDAD-SALINIDAD DEL AGUA DE MAR)****PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL (MÉTODO DE MOHR-KNUDSEN)**

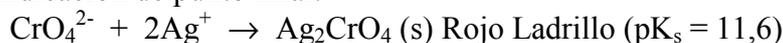
Se prepara una disolución patrón de AgNO_3 (0,1N) de pureza garantizada (patrón primario), para ello se pesan 16,9888 g del nitrato de plata, previamente secado durante una hora a 110°C en la estufa y enfriado en un desecador, que se disuelven en agua destilada y se enrasa en un matraz aforado a un litro.

Se toma la muestra problema (2 mL), previamente filtrada, que contiene cloruros de concentración desconocida, se diluye hasta 50 mL y se le añaden unas 4-6 gotas de disolución al 8% (P/V) de K_2CrO_4 (indicador) (y, en caso necesario, una punta de espátula de NaHCO_3 sólido). Se valora a continuación con disolución 0,1 N de nitrato de plata, agitando, formándose un precipitado blanco de AgCl a medida que se añade el reactivo valorante, hasta que una gota de AgNO_3 origina un precipitado pardo rojizo de Ag_2CrO_4 que no desaparece por agitación, indicando el punto final de la valoración.

Reacción de Valoración:



Reacción de Indicación de punto final:



Para determinar el blanco se repite todo el procedimiento pero sin usar la muestra problema (agua de mar).

Clorinidad ($\text{Cl } \text{‰}$): Se define como la masa (g) de plata pura necesaria para precipitar los halogenuros contenidos en 0,328523 Kg de agua de mar.

Salinidad ($\text{S } \text{‰}$): Concentración de sales disueltas en agua de mar. Puede ser estimada a partir de la clorinidad mediante la expresión: $\text{S } \text{‰} = 1,80655 \text{ Cl } \text{‰}$

PRÁCTICA 5.-**B. VOLUMETRÍA DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN****DETERMINACIÓN DE LA RIQUEZA EN OXÍGENO DE UNA MUESTRA DE H₂O₂ COMERCIAL****PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL****PREPARACIÓN DE UNA DISOLUCIÓN DE KMnO₄ 0,02M**

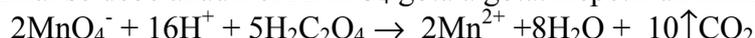
Se pesan 3,2 g de KMnO₄ y se disuelven en 1 L de H₂O. La disolución es lenta por lo que conviene adicionar pequeñas porciones de H₂O e ir decantando hasta disolución total. Se hierve suavemente la disolución durante media hora y se deja reposar una hora. Se filtra sobre embudo con lana de vidrio a un frasco topacio y se procede a su valoración.

ESTANDARIZACIÓN DEL AGENTE VALORANTE, PERMANGANATO POTÁSICO

Se prepara una disolución de Na₂C₂O₄ (0,05M), pesando exactamente del orden de 6,7002 g. de oxalato puro (secado previamente en la estufa a 105-110°C durante una hora). Se disuelven en agua y se enrasa a un litro en un matraz aforado.

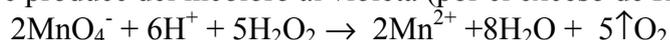
Se llena y enrasa la bureta con la disolución de permanganato (previa homogeneización de la misma).

Se vierten 10 mL. de la disolución de oxalato a un erlenmeyer, tomados con pipeta (previa homogeneización de la misma), se diluyen a 50 mL, se le añaden 25 mL de H₂SO₄ (1:9), se calienta suavemente a unos 80°C (nunca hervir) (ó 5-10 mL de H₂SO₄ conc. sin calentar) y se valora, en caliente, con la disolución de permanganato potásico hasta color rosado. Al principio, la reacción es lenta. En las proximidades del punto final se debe añadir el KMnO₄ gota a gota. Repetir un mínimo de 3 veces.

**DETERMINACIÓN DE LA RIQUEZA EN OXÍGENO DE UNA MUESTRA DE H₂O₂ COMERCIAL**

Para su valoración se utiliza la disolución de permanganato potásico de concentración conocida.

Pipetear 1 mL de H₂O₂ comercial y se diluye con agua destilada a 100 mL, en un matraz aforado. De esta disolución diluida de H₂O₂, se toman 10 mL y se llevan a un erlenmeyer y 10 mL de la disolución de sulfúrico (1:9) (ó 5-10 mL de H₂SO₄ conc.). El viraje se produce del incoloro al violeta (por el exceso de KMnO₄), según:



Se realizan como mínimo 3 valoraciones. Se calcula la cantidad media de KMnO₄ gastado y la concentración de H₂O₂.

Por último, calcular el volumen de O₂ que produce el H₂O₂ de esa concentración, considerando condiciones normales (1 mol equivalen a 22,4 L)



El nº de volúmenes de H₂O₂ equivalen al nº de litros de $\uparrow\text{O}_2$ que desprende 1 L de agua oxigenada.

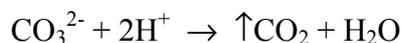
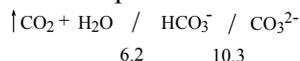
PRÁCTICA 5.-**C. VOLUMETRÍA DE ÁCIDOS Y BASES****DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE ACÉTICO EN UNA MUESTRA DE VINAGRE COMERCIAL. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL****PREPARACIÓN DE UNA DISOLUCIÓN DE HCl 0,1 N**

Se prepara un litro de disolución de HCl aproximadamente 0.1 N. Para ello se calcula, previamente, el volumen de clorhídrico concentrado que luego se diluirá a un litro para alcanzar dicha concentración, de acuerdo con los datos de densidad y tanto por ciento en peso de la botella de reactivo utilizado. Dicho volumen, medido en probeta, se lleva a un vaso de precipitados que contiene agua destilada, se lava varias veces la probeta donde se midió, se diluye con más agua destilada hasta un volumen próximo al litro, agitando para homogeneizar la disolución y se enrasa en probeta. Esta es la disolución cuya concentración exacta se determinará por valoración con carbonato sódico.

ESTANDARIZACIÓN DEL AGENTE VALORANTE, ÁCIDO CLORHÍDRICO

Se prepara un litro disolución de Na₂CO₃, cuya concentración debe conocerse exactamente con cuatro decimales. Para ello, se pesan exactamente del orden de 5,2997 g. de carbonato puro (que, previamente, se ha secado en la estufa a 270-300°C durante una hora). Se disuelven en agua destilada y se enrasa a un litro en un matraz aforado. Se llena y enrasa la bureta con la disolución de clorhídrico (previa homogeneización de la misma).

Se vierten 10 mL. de la disolución de carbonato de concentración conocida a un erlenmeyer, tomados con pipeta (previa homogeneización de la misma), se diluyen a 50 mL, se le añaden unas tres gotas de indicador naranja de metilo y se valora con la disolución de HCl, que se va añadiendo desde la bureta, lentamente, hasta viraje del indicador de amarillo a rojo-naranja. Se hierve durante dos o tres minutos para expulsar el CO₂. Se enfría el erlenmeyer por el exterior bajo el chorro de agua de grifo y, una vez frío, se vuelve a valorar hasta nuevo viraje del indicador. Repetir un mínimo de 3 veces.

**VALORACIÓN DE UNA DISOLUCIÓN DE NaOH 0.1 N CON LA DISOLUCIÓN ESTANDARIZADA DE ÁCIDO CLORHÍDRICO.**

Se prepara un litro disolución de NaOH de concentración aproximada 0.1 N. Para ello, se pesan los gramos calculados (precaución el NaOH es muy higroscópico), se disuelven en agua destilada y se enrasa en frío a un litro en una probeta. Se llena y enrasa la bureta con la disolución de clorhídrico valorada previamente.

Se colocan en un erlenmeyer 10 mL de disolución de NaOH, dos gotas de indicador fenolftaleína y agua destilada hasta 50 mL. Sobre esta disolución se añade la disolución de HCl desde la bureta, hasta la aparición de una coloración rosa persistente. Se efectúan también como mínimo unas 3 valoraciones. Se calcula el volumen medio de HCl consumido y la concentración exacta de NaOH.

DETERMINACIÓN DE LA ACIDEZ DE UN VINAGRE COMERCIAL.

Se llena y enrasa la bureta con la disolución de NaOH valorada previamente (no olvidar homogeneizar la bureta con esta disolución).

- MUESTRA SIN DILUCIÓN: Se introducen en un erlenmeyer una parte alícuota de 5 mL, medidos en pipeta homogeneizada con la muestra de vinagre. Añadir unos 75 mL de agua destilada y dos/tres gotas de fenolftaleína. Valorar con la disolución estandarizada de NaOH hasta viraje del indicador al rosa persistente. Repetir un mínimo de 3 veces.
- MUESTRA DILUIDA: Se toman 5 mL de vinagre comercial en un matraz aforado de 100 mL y se añade agua destilada hasta completar dicho volumen. Se valora el contenido en acético de esta disolución con NaOH; para ello, se introducen 10 mL de disolución diluida de vinagre, 2 gotas de indicador (fenolftaleína) y agua destilada. Valorar como en el apartado anterior. Repetir un mínimo de 3 veces.

Suponer que la densidad de la muestra es de 1.004 g/mL y calcular el % de ácido acético, CH₃-COOH, en la misma.

PRÁCTICA 6.-

COLORIMETRÍA:

DETERMINACIÓN DE TIOCIANATO EN SALIVA HUMANA.

El alumn@ deberá preparar el guión de esta práctica, considerando el artículo

[Spectrophotometric Determination of Thiocyanate in Human Saliva-JCE1999p1281.pdf](#)

accesible en Plataforma Tem@ desde el inicio del curso.