



UNIVERSIDAD LIBRE DE COLOMBIA
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS BÁSICAS
QUÍMICA ANALÍTICA

GUIA DE CLASE N° 1

| | |
|---------------------------------|--|
| NOMBRE DE LA ASIGNATURA: | QUÍMICA ANALÍTICA |
| TÍTULO: | Análisis Químico y tratamiento estadístico de datos analíticos |
| DURACIÓN: | 8 horas |
| BIBLIOGRAFÍA SUGERIDA: | Harvey David. Química Analítica Moderna. Edit. McGraw Hill: Madrid, 2002. 570 p. Underwood A. Day R. Química Analítica Cuantitativa. Edit. Prentice Hall. 5 edición, México, 1989. 840 p. |
| DOCENTE: | MSc. IQ. Martha Alix Novoa G. |

DIAGNÓSTICO

Para la sesión presencial realizar las siguientes actividades:

1. Consultar los siguientes términos: Media aritmética, moda, marcha analítica, desviación estándar, precisión, exactitud, solución saturada, ión, precipitación, estándar primario, titulación.
2. Representar la estructura de Lewis para el amoníaco: NH_3
3. La concentración de HCl es 37% en masa, y su densidad es de 1,18g/mL. Hallar la concentración Molar y Normal de HCl.
- 4.Cuál es el pH de una solución en la que la concentración de ión hidronio H^+ es de $6,92 \times 10^{-6} \text{M}$?

COMPETENCIAS

Identificar los conceptos básicos en el contexto del análisis químico, relacionados con tipos de análisis, métodos, técnicas y evaluación estadística de datos analíticos.

Expresar los resultados de operaciones realizadas teniendo en cuenta la aproximación de cifras significativas.

Interpretar los datos experimentales a partir del tratamiento estadístico.

Participar activamente en su autoformación, reconociendo fortalezas y debilidades.

CONCEPTUALIZACIÓN

1. CONCEPTOS BÁSICOS

Química Analítica. La química analítica trata de la separación, identificación, caracterización de sustancias químicas y/o determinación de cantidades relativas de sustancias que hacen parte de una muestra que bien puede ser considerada como contaminada por estas sustancias o que es importante determinar su presencia por razones de interés económico o toxicológico. Casi siempre en el análisis químico se trata de encontrar la composición de la muestra y la estructura química de los componentes mediante diversos métodos de análisis.

Técnica analítica: Cualquier principio físico o químico que puede usarse para estudiar una muestra. (Harvey, 2002).

Método analítico: Medio para analizar una muestra con el objeto de encontrar un analito dado.

El análisis químico se divide en:

Análisis químico cualitativo: Tiene por objeto el reconocimiento o identificación de los elementos o de los grupos químicos presentes en una muestra. Las operaciones que se realizan son muy sencillas, entre las que se encuentran la disolución de la muestra en un solvente adecuado, separación de impurezas, ya sea por decantación, filtración o centrifugación, identificación de sustancias por adición de reactivos que producen un color determinado. El material que se requiere consiste en tubos de ensayos, vasos de precipitado, probetas, cápsulas de porcelana, papel de filtro, entre otros. Este tipo de análisis puede ser ORGÁNICO e INORGÁNICO.

El análisis químico cualitativo orgánico se realiza sobre muestras constituidas por carbono, oxígeno, hidrógeno, azufre, nitrógeno y halógenos. El conocimiento de los elementos que constituyen un compuesto orgánico desconocido es esencial para caracterizarlo, para ello es necesario convertir los enlaces covalentes de los compuestos a enlaces iónicos, para los que existen análisis cualitativos de rutina. El análisis químico cualitativo inorgánico se realiza sobre muestras de origen mineral, investigándose los componentes de cada una de las sustancias en cuanto a su fracción positiva (catión) y su fracción negativa (anión), esto se realiza mediante marchas analíticas.

Análisis químico cuantitativo: Determina las cantidades de los elementos y compuestos que componen una muestra y sus posibles relaciones químicas e incluso estructurales. Incluye operaciones que inician con la toma y preparación de la muestra, la cual, según el caso, puede ser seca o húmeda. La cantidad de muestra de la cual se parte depende de su naturaleza y del tipo de análisis que se realice. La pesada es de gran importancia y la balanza debe ser la apropiada. (Bravo, Gaviria, 1983).

En el análisis químico la limpieza del material es indispensable, el enjuague final se realiza con agua destilada.

2. ANÁLISIS QUÍMICO CUALITATIVO

Las reacciones de identificación de un elemento dado pueden realizarse directamente sobre la solución obtenida de la muestra, si la reacción que se sucede es debida únicamente al elemento que se desea identificar. A este tipo de ensayo se le llama Análisis Fraccionado a diferencia del Análisis Sistemático el cual implica la separación del elemento buscado de sus posibles interferencias.

Uno de los métodos empleado es la marcha analítica, en la cual influyen los siguientes factores:

- El producto de solubilidad.
- El pH.
- La formación de iones complejos.
- El comportamiento de los cationes en presencia de soluciones reguladoras.
- El efecto del Ion común.

En la siguiente tabla se observa la clasificación del análisis sistemático de cationes por grupos, con el respectivo reactivo precipitante y los sólidos que se forman:

Tabla 1. Análisis sistemático de cationes

| GRUPO DE CATIONES | REACTIVO PRECIPITANTE | PRECIPITADOS FORMADOS | COLOR |
|--|--|--|--|
| Grupo I: Ag^{1+} , Pb^{2+} , Hg_2^{2+} | HCl | AgCl PbCl ₂ Hg ₂ Cl ₂ | Blanco Blanco Blanco |
| Grupo IIA: Bi^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} | H ₂ S | Bi ₂ S ₃ CuS CdS PbS HgS | Café Azul Amarillo Negro Negro |
| Grupo IIB: As^{3+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} | H ₂ S | As ₂ S ₃ Sb ₂ S ₃ SnS ₂ | Amarillo Naranja Café |
| Grupo III: Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} | NH ₄ OH NH ₄ Cl | Al(OH) ₃ Fe(OH) ₃ Cr(OH) ₃ | Blanco Marrón Verde |
| Grupo IV: Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} | (NH ₄) ₂ S | CoS NiS MnS ZnS | Negro Negro Rosado Blanco |
| Grupo V: Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} | NH ₄ OH NH ₄ Cl (NH ₄) ₂ CO ₃ | BaCO ₃ SrCO ₃ CaCO ₃ | Blanco Blanco Blanco |
| Grupo VI: NH_4^{1+} K^{1+} Na^{1+} Mg^{2+} | R. de Nessler: K ₂ HgI ₄ Na ₃ Co(NO ₂) ₆ Prueba a la llama Na ₂ HPO ₄ | Color rojo Color amarillo Color amarillo Color blanco | |

La identificación de los metales más comunes se realiza por vía húmeda a partir de sus nitratos, aprovechando su solubilidad en agua. La vía seca se utiliza para el análisis de cloruros, por ser las sales más volátiles. De igual forma la separación de los metales en grupos, se basa en las diferencias de solubilidad de sus cloruros, sulfuros, hidróxidos y carbonatos.

☺ La fusión sódica se utiliza para identificar los elementos presentes en una sustancia química. Elaborar un diagrama de flujo del procedimiento que se sigue para identificar S, N y Halógenos

3. MÉTODOS QUÍMICOS DE ANÁLISIS CUANTITATIVO

A nivel industrial, el análisis de control de calidad inicia con las materias primas, posteriormente se efectúan análisis durante el proceso y finalmente a los productos terminados. Muchos de los procedimientos se encuentran estandarizados y deben corresponder a la normatividad vigente. Se emplean métodos tradicionales y métodos instrumentales. Los métodos tradicionales son menos sensibles y más selectivos e incluyen técnicas gravimétricas y volumétricas; los instrumentales se emplean cuando se desea determinar constituyentes secundarios que se encuentran entre 0.01% y 1% y constituyentes microtrazas menores de 0.01%. . (Bravo, Gaviria, 1983).

3.1. Métodos Tradicionales de análisis químico

3.1.1. Gravimetría. Los métodos gravimétricos incluyen cuantificación inicial y final por pesada, se emplea en la determinación de los componentes principales de una muestra y se utilizan los siguientes métodos:

- De precipitación. La separación cuantitativa del componente que se analiza implica la formación de un precipitado, proceso que inicia con la formación de partículas pequeñas de sólido, capaces de crecimiento espontáneo a partir de una solución saturada, lo que se conoce como nucleación. Le sigue un fenómeno de crecimiento cristalino en el cual se depositan iones de la solución sobre la superficie de las partículas.
- De desprendimiento. Cuando la sustancia que se analiza es susceptible de descomponerse por la acción del calor o de un reactivo, y el resultado de esta descomposición es un gas, la cuantificación de éste o del residuo que queda, permite la determinación cuantitativa de dicha sustancia. (Bravo, Gaviria, 1983). Ejemplos son la determinación de CO₂ a partir de una roca caliza o la determinación de Cl₂ y Br₂.

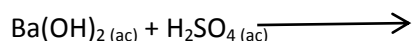
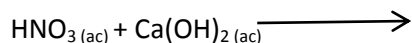
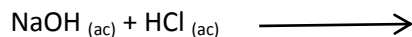
3.1.2. Volumetría. Se basa en la determinación de un volumen. La técnica empleada es la titulación, fundamentada en la reacción que tiene lugar entre la sustancia en solución que va a determinarse, conocida como analito, y un reactivo en solución y de concentración conocida. Se emplean indicadores de diferentes tipos los cuales tienen la propiedad de producir un cambio de color que señala el punto final de la titulación.

Las volumetrías, titulaciones o valoraciones se clasifican de acuerdo a la naturaleza de la reacción, éstas pueden ser:

- **Volumetrías ácido – base (Alcalimetrías/ Acidimetrías):** Son reacciones de neutralización, en las cuales reacciona un ácido y una base y se emplean indicadores como fenolftaleína, metil naranja, verde de bromocresol, entre otros. La alcalimetría hace referencia a la determinación

de la concentración de una base o álcali, por titulación con un ácido, el cual se coloca en la bureta, en la acidimetría se halla la concentración de un ácido por titulación con una base.

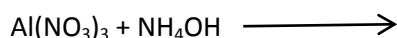
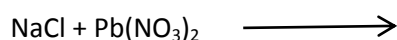
😊 Completar las siguientes ecuaciones de reacción ácido-base y balancearlas:



Este tipo de reacciones implican una transferencia de protones o iones H^+ . Para el estudio de los equilibrios en disolución quizás la definición más adecuada es la de **BRONSTED – LOWRY**, según la cual los ácidos se definen como especies capaces de ceder protones y las bases como especies capaces de aceptar protones.

- **Volumetrías por precipitación:** En la reacción correspondiente, además de haber un intercambio de iones o de moléculas tiene lugar la aparición de una fase sólida en el seno de un líquido, bien por adición de un reactivo que forme un producto insoluble con alguno de los iones de la solución, o bien por concentración del mismo líquido hasta sobrepasar la saturación. El titulante se coloca en la bureta y el analito en el erlenmeyer, un ejemplo es la determinación de cloruros en muestras de agua, usando como titulante solución de AgNO_3 y como indicador una solución de K_2CrO_4 ; en el erlenmeyer se forman 2 precipitados, uno de AgCl de color blanco y otro de Ag_2CrO_4 de color marrón, cuya aparición indica el punto final de la titulación.

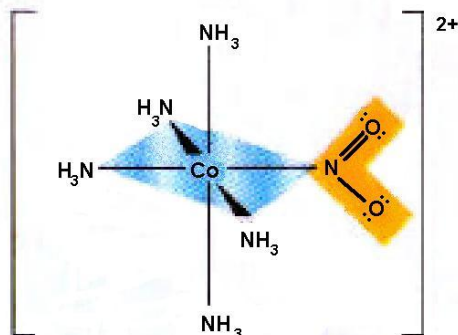
😊 Completar las siguientes ecuaciones de reacción de precipitación en solución acuosa y balancearlas:



- **Volumetrías de oxidación-reducción:** El proceso origina una transferencia de electrones, llamada óxido-reducción. La sustancia que cede electrones se oxida y actúa como agente reductor y la que los recibe se reduce y constituye el agente oxidante. Por ejemplo en la determinación de Fe, la solución o analito se coloca en el erlenmeyer y es el agente reductor, mientras que en la bureta se coloca una solución de KMnO_4 en medio ácido, la cual actúa como agente oxidante y a la vez se emplea como autoindicador.
- **Volumetrías por formación de complejos (Complexometrías):** Un ion complejo es una especie formada por la unión de un ión metálico, generalmente un metal de transición, que actúa como ácido de Lewis aceptando uno o más pares de electrones, con una especie neutra o cargada negativamente la cual dona uno o más pares de electrones, es decir es una base de

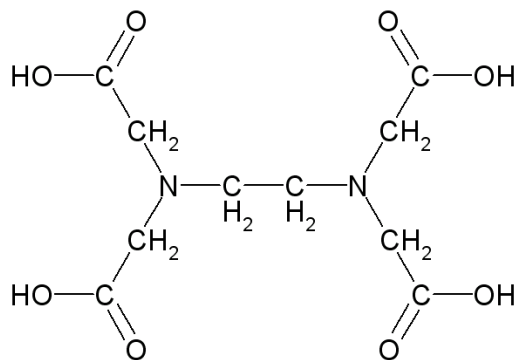
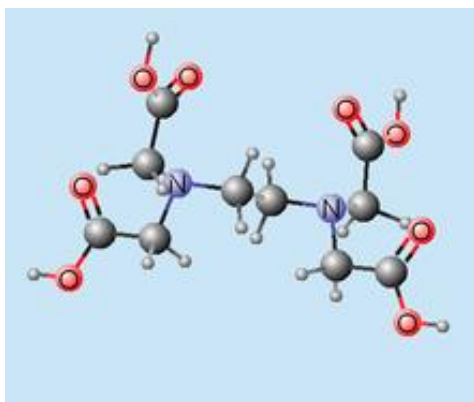
Lewis y se denomina ligante. El enlace entre el ácido y la base de Lewis es covalente coordinado. La siguiente es la estructura de un ion complejo

Ión complejo octaédrico



Tomado de [http://es.wikipedia.org/wiki/Complejo_\(qu%C3%ADmica\)](http://es.wikipedia.org/wiki/Complejo_(qu%C3%ADmica))

En las reacciones se produce transferencia de iones o moléculas. A pesar de lo amplio del concepto de compuesto complejo se considera normalmente una reacción de formación de complejos aquélla en que una o varias moléculas del disolvente son remplazadas por otras especies químicas; estas especies unidas a un ion central se denominan ligandos y tienen la propiedad de poseer pares libres de electrones, puede ser una molécula neutra o un ión, tal como OH⁻, NH₃, Cl⁻. Los compuestos complejos además del ligando tienen un átomo metálico central. Un ejemplo de ión complejo es el diaminplata: Ag(NH₃)₂⁺, en donde el ligando es el amoníaco y el metal central la Ag. En las titulaciones para determinación de la dureza del agua se emplea como titulante, en la bureta el EDTA o ácido etilen diamino tetracético, disuelto en NaOH, cuya estructura se representa de la siguiente manera:



Tomado de <http://es.wikipedia.org/wiki/Archivo:EDTA3D.png>

Los iones Ca²⁺ y Mg²⁺ del agua entran a dicha estructura formando un compuesto complejo

3.2. Métodos instrumentales de análisis químico

Incluyen un instrumento para determinar una propiedad física o química. Métodos instrumentales de análisis son: La Espectroscopía, la Fotometría, la Resonancia Magnética Nuclear, que se basan

en la absorción o emisión de radiación; la difracción de rayos X, Polarimetría (rotación de la radiación), Cromatografía, Refractometría, entre otras.

4. EVALUACIÓN DE DATOS ANALÍTICOS

Cuando se realiza un análisis químico es necesario evaluar la calidad de las mediciones y de los resultados de modo que deben usarse métodos de evaluación de los errores en las mediciones analíticas, los efectos de los errores de medida en el resultado final y el análisis estadístico de los datos. (Harvey, 2002)

4.1. Cifras significativas. Hacen referencia a los dígitos de una cantidad medida, incluyendo todos los dígitos conocidos y el último dígito, cuya magnitud no se conoce con seguridad. La expresión del resultado de una medición suministra información sobre la magnitud y la incertidumbre. El dígito 0 es cifra significativa, excepto cuando es la primera cifra de un número. Por ejemplo, si al pesar una muestra sólida en una balanza analítica se registra una masa de 1,2145 g, se supone que se conoce con exactitud todas las cifras, excepto la última, se parte de que la incertidumbre de la última cifra es de al menos ± 1 .

Los siguientes números tienen 3 cifras significativas: 421 0,421 0.000421 45.3.

A continuación se describen algunas reglas para la utilización de cifras significativas:

1. En los datos y resultados se colocan las cifras significativas necesarias para que la última sea incierta. Las cifras innecesarias se aproximan teniendo en cuenta lo siguiente:
 - Cuando la cifra siguiente a la última que se conserva es menor de 5, la cifra que se mantiene no sufre modificación.
 - Cuando la cifra siguiente a la última que se conserva es mayor de 5, se incrementa dicha cifra en 1.
 - Cuando la cifra siguiente a la última que se conserva es 5, la cifra que se mantiene se aumenta en 1 si es impar y no se modifica si es par.
2. En operaciones de suma y resta se conserva el número de cifras decimales que haya en el término que tenga menos cifras decimales.
3. En las multiplicaciones y divisiones, el resultado debe contener la misma cantidad de cifras significativas que el número del cálculo que tenga la menor cantidad de números significativos

😊 Redondear las siguientes cantidades a las cifras significativas indicadas en el paréntesis:

- a. 8,2437 (4 cifras significativas) _____
- b. 12,2143 (4 cifras significativas) _____
- c. 1,285 (3 cifras significativas) _____

d. 21,435 (4 cifras significativas) _____

😊 Realizar las siguientes operaciones en calculadora indicando el resultado con el número apropiado de cifras significativas

a. $65,43 + 1,245 + 0,4652$ b. $135,624 + 0,33 + 21,2163$

4.2. Tratamiento estadístico de datos

4.2.1. Medidas de tendencia central. Son la media y la mediana. La media es el promedio numérico obtenido al dividir la suma de todas las medidas individuales por el número de medidas. La mediana es el valor central cuando los datos se ordenan de menor a mayor, si el número de datos es impar. Si el número de datos es par, se promedian los valores del centro.

4.2.2. Medidas de precisión. Proporcionan un cálculo de la variabilidad en la medida. Las más comunes son: El rango, la desviación estándar y la varianza. El rango es el resultado de la resta entre el valor más alto y el más bajo de un conjunto de datos. La desviación estándar (s) describe la dispersión de las mediciones individuales alrededor de la media y se calcula a partir de la siguiente relación matemática:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - X_m)^2}{n - 1}}$$

Dónde: n= Número de medidas
 X_i = Es una de las n mediciones
 X_m = Es la media

La varianza por su parte es el cuadrado de la desviación estándar, es decir: s^2

😊 Se tienen los siguientes datos para la masa de una moneda, completar la tabla y calcular: Media, moda, rango, desviación estándar y varianza.

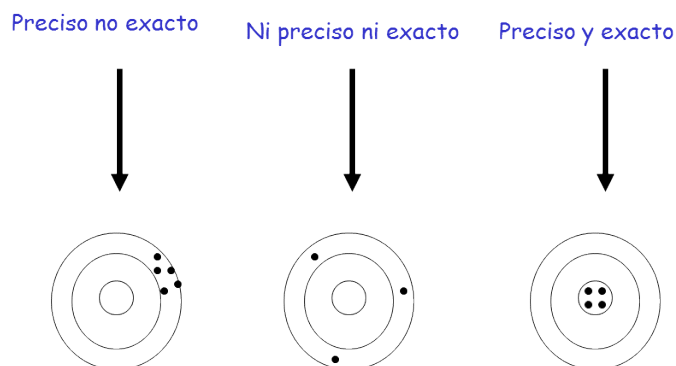
| Masa de una moneda (g) | Masa de una moneda (g) ordenados de menor a mayor (X_i) | $(X_i - X_m)^2$ |
|------------------------|---|--------------------------------|
| 3,080 | | |
| 3,094 | | |
| 3,107 | | |
| 3,056 | | |
| 3,112 | | |
| 3,174 | | |
| 3,198 | | |
| n= | X_m = Moda= | $\sum_{i=1}^n (X_i - X_m)^2 =$ |

| | | |
|--|--------|---|
| | Rango= | $s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - X_m)^2}{n - 1}} =$ $s^2 =$ |
|--|--------|---|

4.2.3. Exactitud. Es una medida de la proximidad existente entre la medida de tendencia central y el valor real: μ

El siguiente esquema permite establecer la diferencia entre precisión y exactitud, lo que se conoce como veracidad de la medida

$$\text{VERACIDAD} = \text{EXACTITUD} + \text{PRECISIÓN}$$



La exactitud se mide por medio del error absoluto (E) y el error relativo porcentual (Er), los cuales se calculan así:

$$E = X_m - \mu$$

$$Er = \frac{X_m - \mu}{\mu} * 100$$

Los errores que afectan la exactitud de un análisis se denominan **sistemáticos** y se caracterizan por una desviación en relación con el valor verdadero. De igual forma los instrumentos y equipos de análisis como el material de vidrio y las balanzas suelen traer una observación del fabricante en cuanto al error de medida o tolerancia; el **error de medida** se debe a las limitaciones del equipo y los instrumentos empleados para efectuar la medida, la **tolerancia** por su parte es el máximo error sistemático en la medida de un equipo o instrumento indicado por el fabricante. (Harvey, 2002) Existen **errores aleatorios** que no afectan necesariamente la exactitud de un análisis, son errores indeterminados.

4.2.4. Incertidumbre. Expresa la gama de valores posibles que es razonable esperar de una medida o resultado. Abarca todos los errores que pueden afectar al resultado.

4.2.5. Intervalo de confianza. Hace referencia al rango de resultados en torno a un valor medio que se puede explicar por un error aleatorio. Por ejemplo, si un resultado se reporta como:

$X_i = 250 \pm 10$ mg Indica que la medida se encuentra en un intervalo entre 240mg y 260mg

El intervalo de confianza del 95% para la media de una población se expresa como:

$$\mu = X_m \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$$

El factor t representa el nivel de confianza deseado y se encuentra tabulado.

4.2.6. Prueba Q. Es un criterio empleado para eliminar datos que, no son compatibles, obtenidos del análisis de una muestra. Esta prueba compara la diferencia entre el posible dato anómalo y el dato numérico más cercano, con los datos ordenados de menor a mayor, comparando con los valores a partir de una tabla

EJERCICIOS

- Ingresar al curso de Química Analítica que se encuentra en la plataforma Moodle y estudiar el archivo correspondiente a la inducción del software Chemlab.
- Para las siguientes situaciones indicar si se requiere un estudio cualitativo y/o cuantitativo:
 - Se cree que desde un vertedero peligroso se filtran contaminantes a las aguas subterráneas locales.
 - Se requiere un método para detectar materiales explosivos.
 - Se debe plantear un método para determinar si los automóviles emiten exceso de CO
- Elaborar un diagrama de flujo del procedimiento empleado en la marcha analítica para la separación e identificación de los cationes del grupo 1: Ag^+ , Pb^{2+} y Hg_2^{2+}
- Indicar el número de cifras significativas en cada uno de los siguientes números
 - 0,903
 - $9,03 \times 10^2$
 - 0,09030
- Redondear a 3 cifras significativas cada uno de los siguientes números:
 - 0,89377
 - 0,89350
 - 0,08907
- Dar el resultado de los siguientes cálculos con la cantidad apropiada de cifras significativas:
 - $4,591 + 0,2309 + 67,1$
 - $712 \times 8,6$
 - $1,43 / 0,026$
 - $(8,314 \times 298) / 96485$
 - $(6,51 \times 10^{-5}) \times (8,14 \times 10^{-9})$
 - $\frac{2,50 \times 0,1254}{40,255 \times 0,0850}$

7. La concentración de Plomo en un desagüe de residuos industriales es de 0,28 ppm. Cuál es la concentración molar?
8. Un analista obtuvo los siguientes resultados para el porcentaje de hierro en un mineral: 15.44, 15.02, 15.60, 15.40 y 15.42. Puede descartarse alguno de estos resultados por medio de la prueba Q? Cómo debe reportarse el resultado del análisis, teniendo en cuenta el intervalo de confianza? Hallar medidas de tendencia central y de precisión. Si el porcentaje real es de 15,43%, hallar error absoluto y porcentaje de error relativo.
9. Un estudiante estandarizó una solución de NaOH y encontró los siguientes resultados: 0.0991, 0.0980, 0.0982 y 0.0985. Hallar media, mediana, rango, desviación estándar, intervalo de confianza del 95% y reportar el resultado según el análisis estadístico realizado.

Respuestas a los ejercicios:

2. a. Cuantitativo b. Cualitativo c. Cuantitativo
4. a. 3 b. 3 c. 4 5. a. 0,894 b. 0,894 c. 0,0891
6. a. 71,9 b. $6,1 \times 10^3$ c. 55 d. $2,57 \times 10^{-2}$ e. $5,30 \times 10^{-13}$ f. 0,0916
7. $1,4 \times 10^{-6}$ M

BIBLIOGRAFÍA

Ayres Gilbert. Análisis Químico Cuantitativo. Edit. Harla: Madrid, 740 p.

Bravo Y., Gaviria L. Química Analítica Básica. Universidad Nacional de Colombia. 1983, 87p.

Harvey David. Química Analítica Moderna. Edit. McGraw Hill: Madrid, 2002, 570 p.

