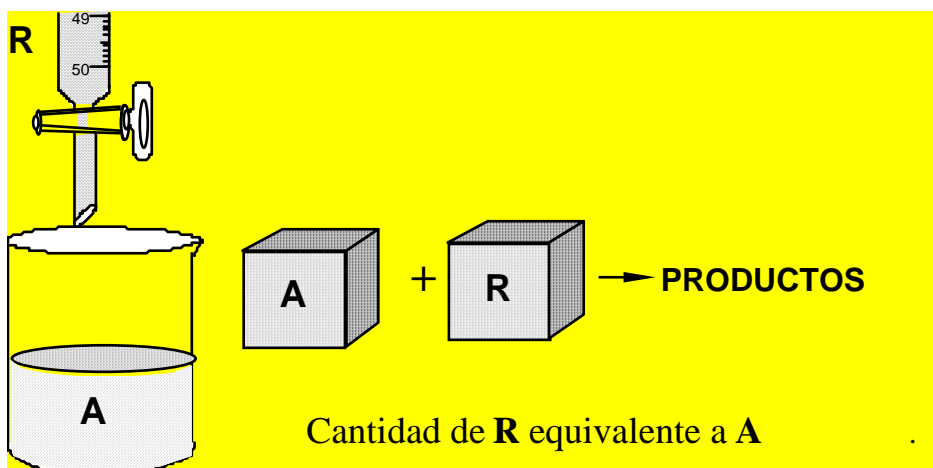


INTRODUCCION AL ANÁLISIS VOLUMÉTRICO

El análisis volumétrico se utiliza extensamente para la determinación precisa de cantidades de analito del orden de las milimoles. Asimismo, puede aplicarse a cantidades más pequeñas cuando se combina con técnicas instrumentales para la detección del punto final, por ejemplo, espectrofotometría o potenciometría. Por otra parte, los métodos volumétricos suelen ser rápidos y en muchas ocasiones existe la posibilidad de automatización.

Los métodos volumétricos de análisis se basan en la medida de un volumen de la disolución de un reactivo **R** necesario para que la reacción con el analito **A** se verifique cuantitativamente.



Para llevar a cabo una **volumetría** se añade un volumen, medido con gran exactitud, de una disolución cuya concentración se conoce (reactivo valorante), de modo que se produzca una reacción cuantitativa con el **analito** que se ajuste exactamente a una ecuación definida. Para ello se necesita

- a) Disponer de una disolución de concentración conocida del reactivo valorante.*
- b) Un sistema indicador que señale cuando se ha añadido la cantidad de **R** equivalente a **A**.*
- c) Un instrumental adecuado para llevar a cabo la medida del volumen.*

Estos tres aspectos se tratarán seguidamente.

PREPARACION DEL REACTIVO VALORANTE

Los productos químicos empleados para la preparación de reactivos valorantes tienen que ser de calidad elevada. En sentido estricto,

"un compuesto se considera puro cuando todas sus moléculas son iguales"

La comprobación de este enunciado es muy difícil, por lo cual, en la práctica, **"una sustancia se considera pura cuando no se puede separar de ella ninguna fracción que tenga propiedades diferentes"**. De esta manera, la pureza queda vinculada a la técnica analítica, y puede ocurrir que un cuerpo que consideramos puro no lo sea cuando se descubren, o se utilizan técnicas más perfectas de fraccionamiento.

Los reactivos químicos se fabrican en varios grados de pureza, y ésta debe indicarse en la etiqueta del frasco que lo contiene. En la práctica, se suelen usar las siguientes denominaciones dispuestas de menor a mayor grado de pureza:

Comercial (o técnico)

Puro

Químicamente puro

Reactivo para análisis

Especiales

Los reactivos clasificados como *comerciales* se utilizan principalmente en los procesos industriales a gran escala y rara vez se usan en el laboratorio analítico.

La designación químicamente *puro* no tiene un significado definido, pues no se han establecido los estándares de pureza para estos reactivos. Con frecuencia se pueden utilizar para fines analíticos, pero existen situaciones para las que no son bastante puros. Normalmente hay que comprobar la ausencia de ciertas posibles impurezas antes de utilizarlos.

Los productos *reactivo análisis* cumplen con las especificaciones que estableció el Comité sobre reactivos analíticos de la Sociedad Química

Americana*. En la etiqueta de estos reactivos por lo general se proporciona información con respecto a los porcentajes reales de diversas impurezas o, al menos, su límite máximo. Esto también sucede con los reactivos denominados especiales. Dentro de este último grupo, los hay "*cromatográficamente puros*", cuando dan una sola banda cromatográfica, "*espectroscópicamente puros*", cuando presentan una sola especie en espectrografía, etc.

Sustancias patrón

La disolución de cualquier sustancia cuya concentración se conozca exactamente se denomina **disolución patrón**. La preparación de disoluciones de concentración exactamente conocida puede llevarse a cabo a partir de sustancias (solutos) tipo primario (patrones primarios) o secundario.

Patrón primario. Sustancia adecuada para preparar disoluciones de concentración conocida por pesada directa. Para ello deben cumplirse los siguientes requisitos:

- **Pureza alta.** En general, la cantidad total de impurezas no debe ser superior a 0.01-0.02 %. A veces, esta condición no es necesaria, siempre que las impurezas sean inertes. En cualquier caso, y en este último con mayor motivo, es imprescindible conocer el grado de pureza. Así, se puede utilizar una sustancia cuya pureza sea, por ejemplo, del 97.00 %, si el resto son especies inertes.
- **Inalterable por el ambiente.** La sustancia debe ser estable, fácil de secar, no higroscópica, no deliquescente, no oxidable por el aire ni alterable por el CO_2 .
- **Peso equivalente alto.** Esta condición es aconsejable con objeto de que sea necesario pesar cantidades relativamente grandes, para que de esa forma el error relativo de la pesada sea pequeño.
- **Detección fácil de impurezas.** Existen dos tipos de impurezas: las activas, que son aquellas que participan en la reacción con un peso equivalente distinto al del patrón. Así, por ejemplo, el NaCl es una impureza activa del KCl cuando éste se usa para valorar Ag^+ . Por otra parte, las impurezas inertes son las que

* Committee on Analytical Reagents of the American Chemical Society.

no toman parte en la reacción en la que participa el patrón*, por ejemplo, el agua.

Patrón secundario. Sustancia cuya disolución es estable y de concentración fácilmente determinable, pero que no es adecuada para prepararla por pesada directa. Ejemplos: ácido clorhídrico y sulfúrico diluidos.

Para la preparación de disoluciones a partir de patrones primarios es necesario usar la balanza analítica (precisión ± 0.1 mg) y matraces aforados, procediéndose del siguiente modo:

Cuando se trata de un soluto sólido, éste se pulveriza en un mortero y, una vez calculada la cantidad necesaria se pesa por adición** sobre un vidrio de reloj en una balanza analítica, con cuidado de no derramar sustancia dentro de la balanza. A continuación se transfiere el sólido cuantitativamente (Figura 3.1.a.) a un vaso, se añade una porción de disolvente y se agita (si es necesario se calienta) para proceder a su disolución.

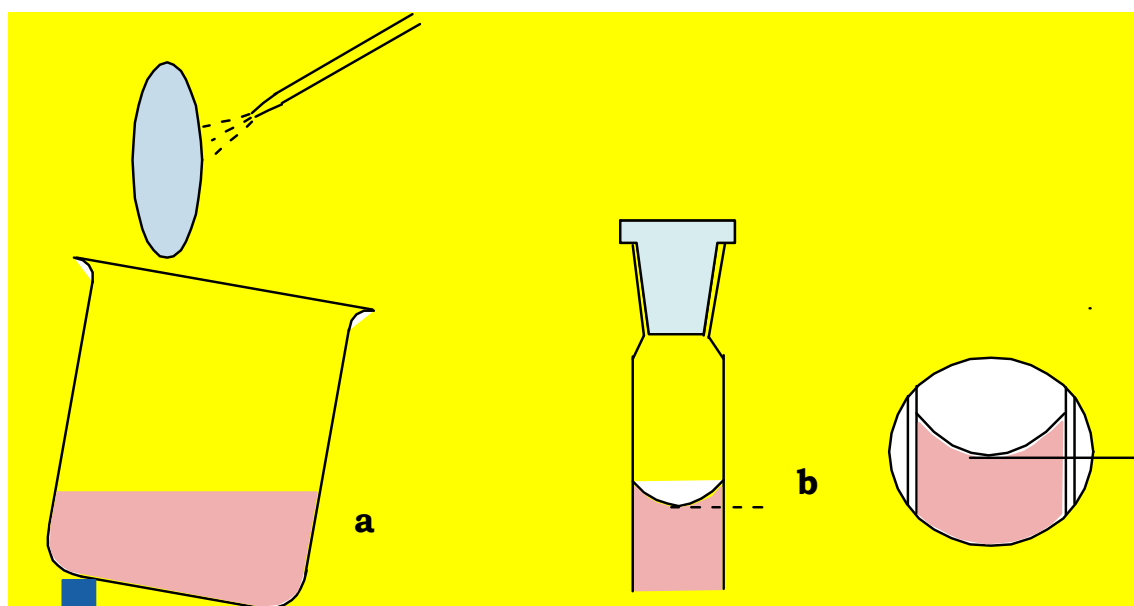


Figura 3.1. a) Disolución de un sólido. b) Enrase en un matraz aforado.

* Si una sustancia se utiliza para diferentes tipos de volumetrías, una determinada impureza puede ser "activa" en una reacción e "inerte" en otra. Así, por ejemplo, el oxalato sódico puede estar impurificado con carbonato y con bicarbonato. Cuando se utiliza para la valoración de ácidos, ambas impurezas son activas, pero cuando se emplea para valorar permanganato, las dos son inertes.

** La pesada por diferencia suele usarse cuando se trata de pesar muestras para proceder a su análisis.

Una vez **fría** la disolución se transfiere a un matraz aforado ayudándose de un embudo y enjuagando repetidas veces con el disolvente para asegurar que todo el soluto disuelto ha pasado al matraz. Finalmente se añade disolvente hasta el enrase haciendo coincidir la tangente al menisco con la marca del aforo (Figura 3.1.b.) y se transfiere la disolución a un frasco etiquetándolo convenientemente.

En el caso de patrones secundarios, la disolución se prepara por medida aproximada del peso o volumen de soluto y del volumen de disolución, y posteriormente se procede a su **normalización**, esto es, determinación de su concentración exacta por análisis de una alícuota (normalmente por reacción con un patrón primario). La primera fase del proceso (preparación de la disolución de forma aproximada) no requiere el uso de material gravimétrico o volumétrico preciso, siendo suficiente la utilización de balanzas granatarias y probetas. La normalización, por el contrario, hace necesario el empleo de la balanza analítica, buretas y pipetas.

CARACTERISTICAS DE UNA REACCION PARA SU EMPLEO EN VOLUMETRIAS

De la gran cantidad de reacciones químicas conocidas, solo un número relativamente pequeño pueden servir de base a un procedimiento volumétrico. La razón de ello reside en que deben cumplirse una serie de condiciones, que pueden resumirse en las siguientes:

- **Estequiométrica.** La reacción debe ocurrir de acuerdo a una ecuación química definida. Los productos de la reacción deben ser conocidos y permanecer inalterados al variar las condiciones experimentales del medio. No deben producirse reacciones secundarias que harían imposible el cálculo de los resultados*.
- **Constante de equilibrio favorable.** Esto quiere decir que la reacción debe transcurrir virtualmente hasta completarse.

* En algún caso muy particular es posible la utilización de algún proceso no estequiométrico. Así, en la determinación yodométrica de Cu^{2+} tiene lugar la reacción $4\text{I}^- + 2\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}_2\text{I}_2\downarrow + \text{I}_2$. El I_2 producido no se valora (con tiosulfato) en su totalidad, pues una parte permanece adsorbido sobre el precipitado de Cu_2I_2 . Sin embargo, el método es aplicable al análisis volumétrico porque la proporción de I_2 adsorbido es reproducible.

- **Rápida.** Es fundamental que la reacción sea completa antes de cada nueva adición de reactivo. Para conseguir ésto, es necesario operar, en ocasiones, a temperatura elevada, o bien en presencia de catalizadores. También puede evitarse el inconveniente de una reacción lenta llevando a cabo la valoración por retroceso (ver más adelante).

- **Disponer de indicador adecuado** para detectar cuando se ha completado la reacción. Un indicador es, generalmente, un compuesto que posee una propiedad física (normalmente el color) que cambia bruscamente en las proximidades del punto de equivalencia. El cambio se debe a la desaparición del analito o aparición del exceso de reactivo valorante. El **punto de equivalencia** es aquél en el que la cantidad de reactivo valorante añadido es igual a la cantidad exactamente requerida para que el analito reaccione estequiométricamente. Encontrar este punto es el ideal del análisis volumétrico, porque, en realidad, lo que se determina es el **punto final**, esto es, el punto en el que se observa experimentalmente un cambio brusco en una propiedad física o química de la disolución. La diferencia entre las cantidades de reactivo valorante correspondientes al punto final y al punto de equivalencia representa el **error de valoración** que, evidentemente, se debe pretender que sea lo más pequeño posible.

La necesidad de disponer de un indicador adecuado es un requisito indispensable, y antiguamente era el factor limitante para la utilización de muchas reacciones en análisis volumétrico. En la actualidad, el empleo de métodos instrumentales con esta finalidad ha posibilitado la ampliación del número de reacciones utilizables en volumetrías.

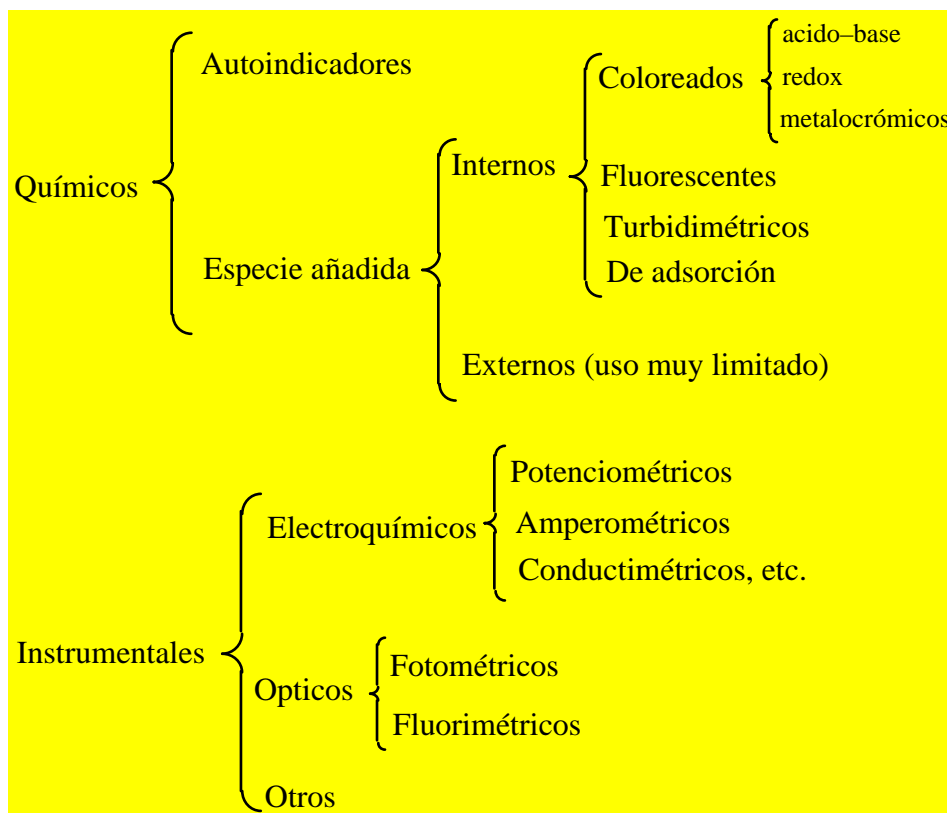
- **Interferencias.** El resto de las sustancias presentes en la disolución no deben reaccionar ni interferir con la reacción principal. Además, debe considerarse siempre la interferencia potencial de los componentes de la atmósfera, pues hay que tener en cuenta que vivimos en un ambiente ácido (CO_2) y oxidante (O_2).

SISTEMAS INDICADORES DEL PUNTO FINAL

En las proximidades del punto de equivalencia se producen cambios bruscos en las concentraciones de algunos componentes de la reacción. El sistema indicador tiene que ser sensible a esos cambios para poder detener la adición del reactivo valorante en el momento preciso. Los indicadores

pueden clasificarse de una forma general según se muestra en el cuadro siguiente.

Clasificación de los sistemas indicadores



Los **indicadores químicos** son sustancias añadidas en el curso de la valoración y en el punto final responden al cambio brusco de concentración de alguna especie mediante la variación de alguna propiedad física susceptible de ser observada: color, turbidez, fluorescencia, etc.

En los **autoindicadores** actúa como indicador la propia especie que se valora o el reactivo valorante.

Los **indicadores instrumentales** se basan en la variación de una propiedad fisico-química de la disolución en el transcurso de la valoración.

CURVAS DE VALORACION

Las curvas de valoración pueden ser experimentales o teóricas y, en cualquier caso, son gráficas donde se representa la propiedad que varía durante la valoración (pH, potencial, etc.) en función del reactivo valorante añadido.

Pueden clasificarse en lineales y logarítmicas. En las *lineales*, Figura 3.2.a., existe proporcionalidad directa entre las dos variables y se obtiene siempre mediante un sistema indicador instrumental (físico-químico). La intersección de los tramos rectos corresponde con el punto final, aunque en sus proximidades suele presentarse una porción curva que depende de la cuantitatividad. En estas curvas de valoración los puntos importantes para el trazado son los alejados del punto final, obteniéndose éste por extrapolación. Suelen ser de utilidad en reacciones poco desplazadas.

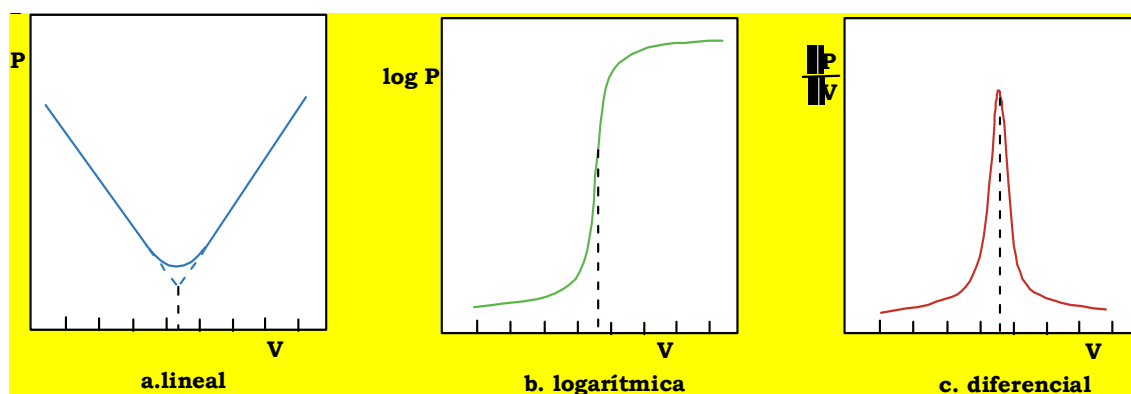


Figura 3.2. Curvas de valoración

En las *curvas logarítmicas* se representa la propiedad relacionada logarítmicamente con la concentración (Figura 3.2.b). Para obtener el punto final no es necesario el trazado de la curva completa si se dispone de indicadores visuales. Solamente en el caso de que se usen indicadores físico-químicos (electrodos de vidrio, electrodos selectivos, etc.) deberá realizarse la representación para determinar el punto final, que coincide con el punto de inflexión de la curva.

La localización del punto final en las curvas no lineales se consigue de forma más precisa mediante la **curva diferencial**. Esta consiste en representar la variación del incremento de la variable medida en función del reactivo valorante (Figura 3.2.c).

ERRORES DE VALORACION

El error de valoración es la diferencia que existe entre el punto de equivalencia y el punto final de una valoración. Pueden considerarse dos tipos de errores: de método e instrumentales.

Los **errores de método** dependen del sistema indicador elegido y las causas que los originan son dos: que el indicador cambie antes o después del punto estequiométrico (errores positivos o negativos) o que el indicador consuma una porción de reactivo o de disolución valorada.

Los **errores instrumentales** suelen ser inferiores a los de método, ya que los indicadores instrumentales son más exactos, si bien, también están sujetos a la respuesta defectuosa del instrumento de medida y al trazado incorrecto del punto final a partir de la gráfica obtenida.

INSTRUMENTAL VOLUMETRICO

El instrumental utilizado en volumetrías está fabricado en vidrio y es de dos tipos: de **contenido**, que mide la cantidad de líquido que contiene cuando se llena hasta la marca del enrase (*matraces aforados*) y de **vertido**, que mide la cantidad de líquido que deja salir cuando se vacían (*pipetas y buretas*).

Los **matraces aforados** son recipientes de fondo plano con forma de pera y cuello largo y de pequeño diámetro. Los que más comúnmente se utilizan tienen capacidades de 25, 50, 100, 250, 500, 1000 y 2000 mL. El error admitido en su capacidad total es

Capacidad, mL	25	50	100	250	500	1000	2000
Tolerancia, mL	0.03	0.04	0.06	0.1	0.15	0.25	0.40

Es importante *no calentar ni llenar con líquidos calientes los matraces aforados* (y todo el material volumétrico de precisión), ya que se dilatan y recuperan (no siempre) muy lentamente su volumen inicial.

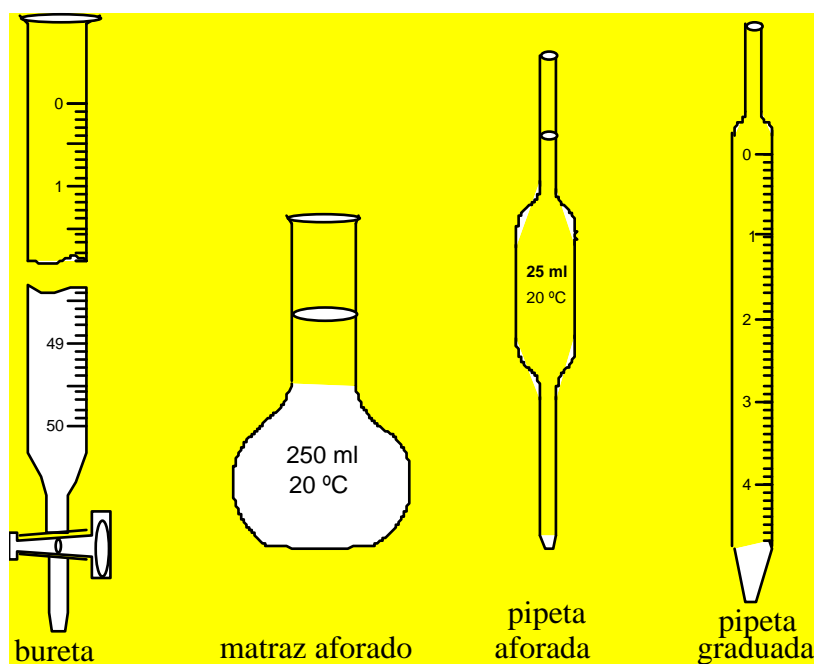


Figura 5.3. Material volumétrico

Los **matraces aforados** se utilizan para preparar disoluciones de concentración conocida. Una vez preparada la disolución no debe conservarse en el matraz, debido a que la acción de los reactivos sobre las paredes de vidrio puede afectar al calibrado de los mismos, trasvasándola al frasco o dispositivo en que ha de guardarse.

Las **buretas** son tubos largos graduados de diámetro interno uniforme y provistos de una llave. El tamaño común es de 50 mL, con graduaciones cada 0.1 mL, de forma que una longitud de 1 cm corresponde a 1 mL (1.0 mm equivale a 0.1 mL). Al leer la escala se comete un error de ± 0.2 mm, equivalentes a ± 0.02 mL. Como el volumen gastado es la diferencia de dos lecturas, el error, en el caso más desfavorable, será de ± 0.04 mL, por lo cual, es conveniente gastar, al menos, 40 mL, con objeto de que el error de lectura no pase del 0.1 %.

Después de haber vaciado parcialmente una bureta y antes de hacer la lectura del volumen gastado hay que dejar pasar un poco de tiempo para que el líquido que humedece la parte recién vaciada escurra y se una a la masa principal.

Las **pipetas** son de dos tipos: *aforadas* y *graduadas*. Las primeras son tubos de vidrio con un ensanchamiento en la parte central y la parte inferior terminada en forma aguda y con un orificio estrecho. Se fabrican con una y con dos marcas de enrase. Las pipetas graduadas son tubos de vidrio de

sección uniforme y que tienen una graduación que divide en ml, o en décimas o centésimas de ml, según la capacidad de las mismas.

El orificio de salida de una pipeta aforada debe ser adecuado para que el tiempo de vaciado no sea mayor que 1 minuto ni menor que los siguientes tiempos para los correspondientes tamaños:

Tiempos de descarga para pipetas

Capacidad, ml	5	10	50	100	200
Tiempo, seg.	15	20	30	40	50

Al vaciar una pipeta aforada no hay que forzar la salida de la última gota que queda retenida, pues ya se tuvo en cuenta al hacer el aforo.

Es importante *no tomar directamente aspirando con la boca líquidos corrosivos o venenosos, como los ácidos concentrados, disoluciones de cianuro, arsénico, etc., ni tampoco disoluciones volátiles.*

En microanálisis se usan otros tipos de pipetas que las mencionadas aquí.

Limpieza y cuidados del material volumétrico

El volumen de los aparatos volumétricos depende apreciablemente de su grado de limpieza, por lo que todo el instrumental debe ser limpiado escrupulosamente.

Las buretas deben lavarse varias veces con agua destilada inmediatamente después de su uso. Cuando se usan con disoluciones alcalinas y no se limpian bien es corriente que las llaves de vidrio se "suelden". Para abrirlas es aconsejable mantenerlas durante mucho tiempo en agua o bien utilizar ultrasonidos, pero en ningún caso deben calentarse.

Uno de los productos de limpieza más usados es la clásica "mezcla crómica"*. El instrumental a limpiar se llena con mezcla crómica y se deja

* La mezcla crómica se prepara con volúmenes iguales de ácido sulfúrico concentrado y disolución saturada de dicromato potásico, o de manera más rápida disolviendo 20 g de $K_2Cr_2O_7$ en una mezcla de 80 ml de H_2SO_4 concentrado y 20 ml de agua. Una mezcla crómica más fluida que penetra con facilidad aún en capilares muy finos y, sobre todo, que actúa mejor sobre las películas de grasa, incluso a temperatura ordinaria, se puede preparar mezclando 200 g de $K_2Cr_2O_7$ con 1 litro de ácido

estar varias horas. A continuación se vacía y se lava con abundante agua destilada. Las pipetas se pueden limpiar cómodamente introduciéndolas en una probeta alta llena de mezcla crómica. Esta se puede utilizar varias veces hasta que adquiera un color verde que indica la desaparición del dicromato.

Otro producto eficaz para limpiar material volumétrico es una disolución alcohólica de KOH al 20 %. Actúa más rápidamente que la mezcla crómica, pero tiene el inconveniente de que ataca al vidrio, y si no se lavan bien las llaves después de su uso pueden "soldarse".

Una forma muy cómoda de reconocer si un aparato volumétrico está bien limpio es observar si al llenarlo con agua se humedecen uniformemente sus paredes. Por otra parte, en los recipientes de vertido, cuando las paredes están limpias el menisco mantiene siempre su forma; pero cuando existe una zona sucia en la pared, se produce un retardo en el avance de la película, lo cual origina una ondulación en los bordes del menisco. Cuando se vacían recipientes de vidrio, si las paredes están limpias, el agua escurre perfectamente por ellas, mientras que si hay zonas sucias se depositan en ellas gotas de agua que quedan allí retenidas.

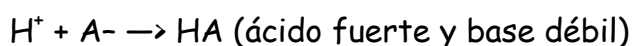
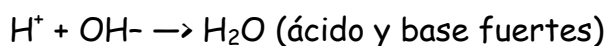
CLASIFICACION DE LOS METODOS VOLUMETRICOS

Los métodos utilizados en análisis volumétrico suelen clasificarse en función de la reacción que les sirve de base.

a) Métodos basados en la combinación de iones o moléculas

ACIDO-BASE

Se basan en el intercambio de iones H^+



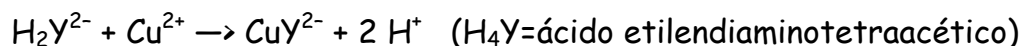
(medio acuoso y no acuoso)

nítrico concentrado ($d=1.4 \text{ g/mL}$). Sin embargo, actualmente se tiende a no utilizar este producto debido a las propiedades nocivas para la salud del dicromato.

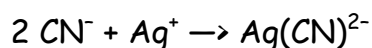
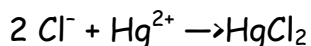
COMPLEJOS

Consisten en la formación de compuestos de coordinación.

Pueden considerarse la formación de quelatos:

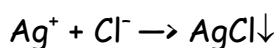


o de otros complejos o especies poco disociadas:



PRECIPITACION

El fundamento de estos métodos es la formación de especies poco solubles:



COMBINACION DE MOLECULAS

Estos métodos están prácticamente limitados a valoraciones de compuestos orgánicos

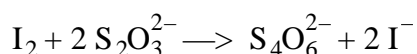
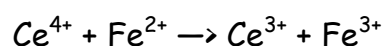


(En realidad, el reactivo no es una molécula neutra, sino el catión NH_2OH_2^+)

b) Métodos basados en la transferencia de electrones

OXIDACION-REDUCCION

Son métodos basados en el intercambio de electrones:



CALCULOS EN ANALISIS VOLUMETRICO

Los cálculos en análisis volumétrico son siempre muy sencillos y se llevan a cabo a partir de la estequiometría de la reacción química que sirve de base al método. Es imprescindible utilizar convenientemente las unidades con las que se expresan las concentraciones de las disoluciones. Aunque la unidad más utilizada es la molaridad, seguidamente se indican aquellas que se usan en determinadas ocasiones.

a) Unidades que no dependen de la temperatura

Tanto por uno o por ciento en peso. Expresa la cantidad de cada componente (en peso) en 1 ó 100 partes (en peso) de disolución:

$$p = \frac{w}{w + w_o} \quad \text{ó} \quad P = \frac{w}{w + w_o} \cdot 100$$

donde **p** es el tanto por uno, **P** el tanto por ciento en peso de soluto, **w** el peso (gramos) de soluto y **w_o** el peso de disolvente.

Fracción molar (x). Es el tanto por uno en moles

$$x_s = \frac{n_s}{n_s + n_d}$$

donde **x_s** es la fracción molar de soluto, **n_s** el número de moles de soluto y **n_d** el número de moles de disolvente.

Molalidad (m). Es el número de moles de soluto en 1000 gramos de disolvente

$$m = \frac{1000 n_s}{w_o}$$

donde **m** es la molalidad, **n_s** el número de moles de soluto y **w_o** el número de gramos de disolvente.

Partes por millón (ppm). Este término indica el número de partes de soluto en 1 millón de partes de la mezcla a la que pertenece. Se puede expresar de la siguiente manera:

$$\text{ppm} = \frac{w}{w + w_o} \cdot 10^6$$

donde w y w_0 son los gramos de soluto y disolvente respectivamente. Cuando las disoluciones son muy diluidas, w es muy pequeño respecto a w_0 , y entonces,

$$ppm \cong \frac{w}{w_0} 10^6$$

(Como 1 litro de agua a temperatura ambiente pesa aproximadamente 10^6 mg, 1 mg de soluto en 1 litro de agua está en una concentración de 1 ppm).

b) Unidades que dependen de la temperatura

Tanto por uno o por ciento en volumen. Indica la cantidad de cada componente (en volumen) en 1 ó 100 partes (en volumen) de disolución.

Gramos por litro. Expresa el número de gramos de soluto por litro de disolución.

Molaridad (M). Es el número de moles de soluto por litro de disolución.

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

Formalidad (F). Es el número de moles de soluto disueltos en 1 litro de disolución.

$$F = \frac{n_s}{V}$$

Hay una distinción muy sutil, pero importante y útil en muchas ocasiones entre molaridad y formalidad. Esta última hace referencia a como se preparó **inicialmente** la disolución, prescindiendo de la forma en que pueda quedar el soluto una vez disuelto, mientras que la molaridad se refiere específicamente a concentraciones de especies moleculares o iónicas reales presentes en una disolución y puede, o no, ser sinónimo de formalidad.

En muchas ocasiones no es fácil conocer la verdadera molaridad; sin embargo, a partir de la cantidad pesada o medida por algún

procedimiento analítico es posible conocer la concentración formal de la disolución. Por tal motivo, la concentración formal también se denomina **concentración analítica**. De todas formas, se advierte que corrientemente suele emplearse el término molaridad con el significado de formalidad. Aquí se seguirá la misma simplificación.

Normalidad (N)*. Es el número de equivalentes gramo de soluto por litro de disolución.

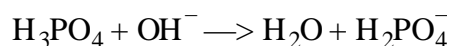
$$N = \frac{n_{eq}}{V}$$

donde **N** es la normalidad, **n_{eq}** el número de equivalentes y **V** es el volumen de la disolución, expresado en litros.

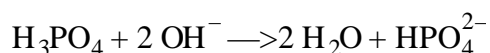
Hay que indicar que el peso equivalente de una sustancia depende del tipo de reacción en la que intervenga y, evidentemente, una sustancia puede tener varios pesos equivalentes. Por ello, pueden resultar de utilidad las siguientes definiciones de peso equivalente en distintas reacciones.

Reacciones ácido-base. *"Peso de sustancia que puede suministrar, reaccionar con, o ser químicamente equivalente a 1 átomo-gramo de H⁺ en la reacción que tiene lugar".*

Ejemplo: La reacción del ácido fosfórico con una base puede detenerse cuando ocurre el proceso:



Aquí el peso equivalente es el mismo que el peso molecular. Pero la reacción puede continuar para dar



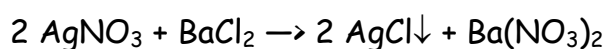
* El empleo de esta unidad de concentración tiene la ventaja de que facilita los cálculos, ya que las disoluciones de igual normalidad, ácidos y bases, oxidantes y reductores, se corresponden volumen a volumen. Sin embargo, tiene el inconveniente de que el peso equivalente no es un constante universal, como lo es el peso molecular, dependiendo de la reacción en la que intervenga la sustancia. Por este motivo, es una unidad que ha tenido, y tendrá, gran número de detractores, hasta el punto de que la IUPAC ha desaconsejado su uso.

En esta reacción el peso equivalente del ácido fosfórico es la mitad del peso molecular.

Reacciones de precipitación y de formación de complejos.

"Peso de sustancia que proporciona, reacciona con, o es químicamente equivalente a 1 átomo-gramo de catión monovalente en el precipitado o complejo formado".

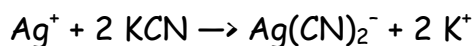
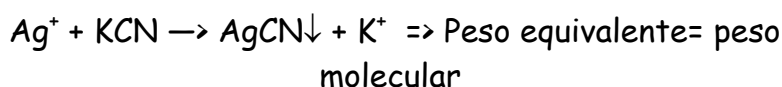
Ejemplos: a) Calcular los pesos equivalentes del AgNO_3 y del BaCl_2 en la reacción:



Peso equivalente del AgNO_3 = peso molecular

$$\text{Peso equivalente del BaCl}_2 = \frac{\text{peso molecular}}{2}$$

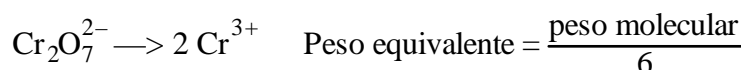
b) Calcular el peso equivalente del KCN en las reacciones de formación de $\text{AgCN} \downarrow$ y de $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$.



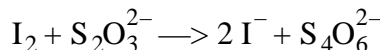
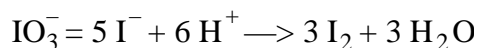
En esta reacción el peso equivalente del cianuro es doble del peso molecular, pues se necesitan 2 iones CN^- para completar la reacción con 1 átomo-gramo del catión monovalente Ag^+ en la formación del complejo. La equivalencia del KCN se basa en la reacción con Ag^+ y no con el ion K^+ , el cual no desempeña papel alguno en el proceso anterior.

Reacciones de oxidación-reducción. *"Peso de sustancia que proporciona, reacciona con, o es químicamente equivalente a 1 mol de electrones transferidos en la reacción que tiene lugar".*

Ejemplos: a) Calcular el peso equivalente del dicromato en una reacción en la que se reduce a $\text{Cr}(\text{III})$.

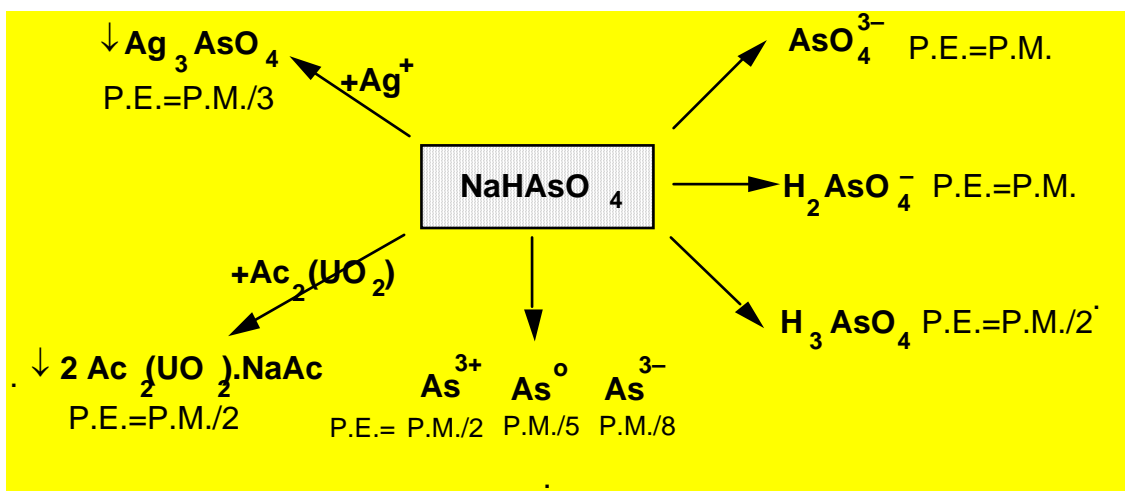


b) Calcular el peso equivalente del yodato potásico cuando se reduce a yodo y se valora éste con tiosulfato.



El peso equivalente del yodato es 1/6 del peso molecular, pues cada mol de yodato proporciona 3 moles de I_2 , cada uno de los cuales intercambia 2 moles de electrones en la reacción de valoración con tiosulfato.

En resumen, el peso equivalente no es una cantidad fija, sino que depende del proceso en el que interviene la especie en cuestión. En el esquema siguiente se muestran algunas reacciones, y los pesos equivalentes correspondientes, en las puede participar el NaHAsO_4 .

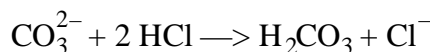


Cálculos en diferentes tipos de volumetrías

Valoraciones directas. El reactivo valorante, **R**, se añade al analito, **A**, hasta que la reacción se completa. Los cálculos se basan en considerar el número de moles (o milimoles) del reactivo valorante y del analito que intervienen en la reacción.

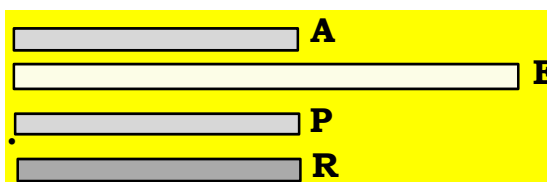


Ejemplo: Valoración de carbonato con ácido clorhídrico.



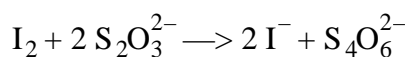
$$\text{n}^\circ \text{ de milimoles de carbonato } (V_{\text{CO}_3^{2-}} \times M_{\text{CO}_3^{2-}} = 2 \times \text{milimoles de HCl} \\ (V_{\text{HCl}} \times M_{\text{HCl}}))$$

Valoraciones indirectas. Cuando la reacción directa es lenta o no se dispone del indicador adecuado se recurre a valoraciones indirectas que consisten en añadir al analito, **A**, un exceso de alguna especie, **E**, que reaccione con él y valorar finalmente algún producto de esa reacción.



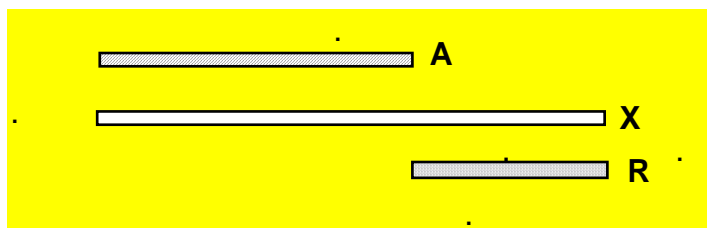
La cantidad de especie, **E**, no es necesario conocerla, con la condición de que esté en exceso respecto a **A**.

Ejemplo: Determinación de Cl_2 .



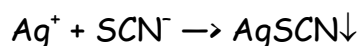
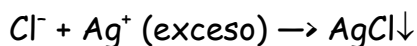
Se añade exceso de yoduro y el I_2 producido se valora con tiosulfato.

Valoraciones por retroceso. Se llevan a cabo añadiendo un exceso conocido de algún reactivo, **X**, al analito, valorando posteriormente el exceso con un segundo reactivo, **R**.



Es conveniente utilizar este método cuando el punto final que se observa en ellas es más nítido que con la valoración directa, o cuando se necesita un exceso del primer reactivo para que se complete la reacción. Esto puede ser debido a problemas de tipo cinético.

Ejemplo: Determinación de Cl^- .



Se añade un exceso de Ag^+ para precipitar el Cl^- y el exceso de Ag^+ que no ha precipitado se valora con SCN^- , con Fe(III) como indicador.

Valoraciones por desplazamiento. Cuando no se tienen indicadores adecuados, sobre todo en valoraciones complexométricas, puede recurrirse a una valoración por desplazamiento. En esta técnica el analito, M^{2+} se trata con un exceso de complejo AEDT-magnesio, MgY^{2-} , produciéndose el desplazamiento del ion Mg^{2+} , el cual se valora finalmente con AEDT.

