

9. Importancia de la estadística y la quimiometría en la química analítica

Durante la realización de un análisis cuantitativo es muy importante tomar en cuenta todas las variables que pueden afectar nuestro resultado, dentro de estos están los factores provocados por los instrumentos utilizados y los errores provocados por quien maneja el material.

En el reporte de cualquier análisis químico, es importante tomar en cuenta este tipo de errores, hacer un análisis de los resultados y así se podrá concluir sobre él.

Errores

• Groseros o accidentales

Son errores que son tan importantes que no existe alternativa real que abandonar el experimento y empezar de nuevo por completo. Ejemplos: la avería total de un instrumento, caída o vertido accidental de una sustancia en otra.

• Aleatorio

Estos provocan que los resultados individuales difieran uno del otro de manera que caigan a ambos lados del valor medio. Estos errores afectan la precisión de un experimento. *Este tipo de errores son los que comete el operador del instrumento utilizado.*

Sistemáticos

Provocan que todos los resultados sean erróneos en el mismo sentido, son demasiado grandes. Y se denomina también sesgo de la medida. *Este tipo de error es responsabilidad del material empleado y de su origen y presión de fabricación.*

Podemos calcular nuestros errores experimentales de la siguiente manera:

• **Error absoluto.**- Nos indica si medimos u obtuvimos mas o menos que el valor experimental, y en qué cantidad excedimos del valor real o qué cantidad nos faltó; esto según el signo de la sustracción.

$$E_A = \text{valor experimental} - \text{valor teórico}$$

• **Error relativo.**- Es una forma de conocer el porcentaje de error que obtuvimos en nuestros resultados.

$$E_R = \frac{(\text{valor experimental} - \text{valor teórico})}{(\text{valor teórico})} \times 100$$

Porcentaje de error

$$\% \text{ error} = 1 - \frac{(\text{valor experimental})}{(\text{valor teórico})} \times 100$$

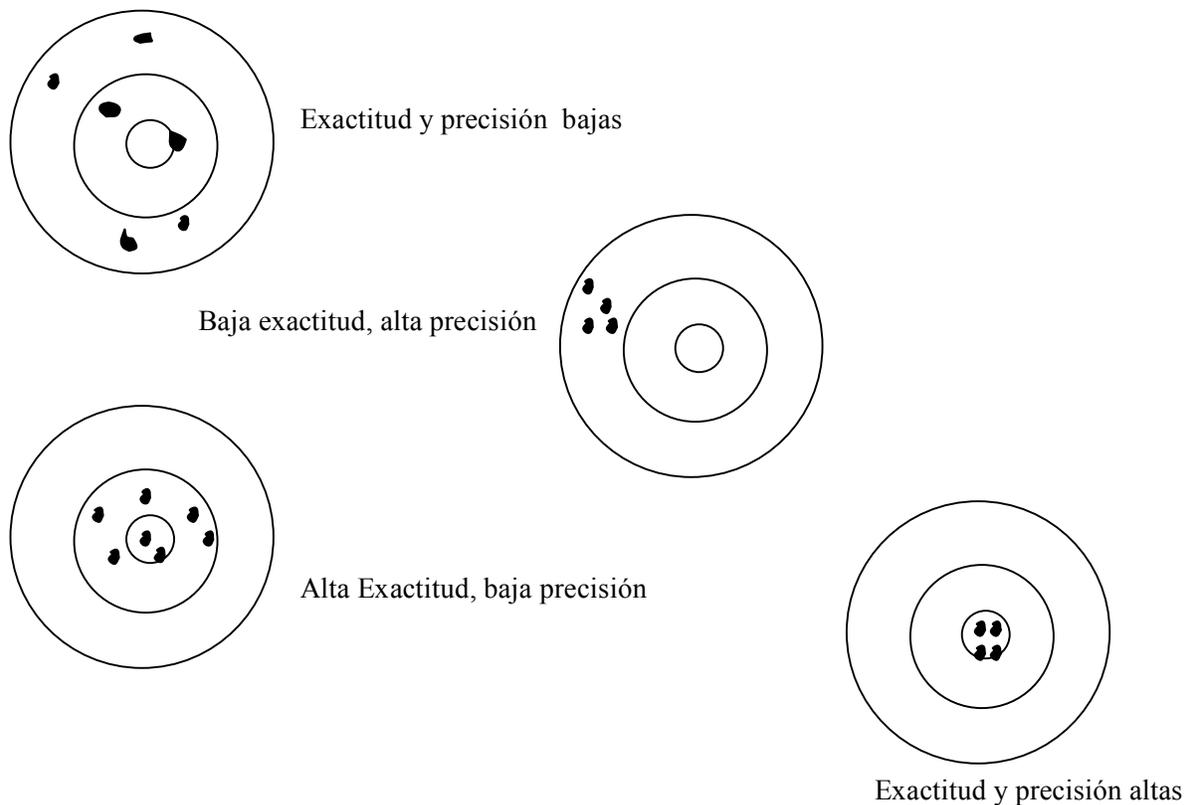
Los errores presentes en un estudio analítico modifican:

- **Precisión**

Es el grado de confianza con que se puede repetir un experimento y este puede dar los mismo resultados. Es utilizado como sinónimo de repetitibilidad.

- **Exactitud**

Es el grado de concordancia entre el resultado de un ensayo y el valor de referencia aceptado.



Promedio:

Es importante tener conocimiento del dato promedio teórico de nuestro experimento, ya que en base a este es que se analiza la calidad del experimento; la precisión y exactitud se basan en la cercanía o lejanía a este promedio debido a la presencia de errores.

$$\bar{x} = \text{suma de valores} / \text{número total de valores}$$

Ejercicios tipo examen

1.-Un ácido débil HX, está disociado 3.5 % en una solución 0.025 M a) calcula K_a de HX, b) Calcula el % de disociación en una solución 0.05 M, c) ¿A que concentración el ácido se encuentra disociado 4%?. En todos los casos concluye que es lo que pasa.

a) $3.19 \cdot 10^{-5}$

b) 2.52 %

c) 0.0190 M

d) A mayor concentración menor % de disociación,
a mayor concentración es más débil el ácido.

2.- Calcula el pH de un solución que se prepara mezclando 20 mL de HF 0.3 M con 20 mL de hipoclorito de sodio 0.1 M. Concluye.

$pH = 2.68$

3.- Se desea preparar 100 mL de una solución de pH 1.4 a partir de solución de HCl de pH 0.4 y de sosa pH 13.7 ¿Cuántos mL de cada solución deben mezclarse para obtener la solución deseada? Concluye.

$V1 = 60 \text{ mL de HCl}$

$V2 = 40 \text{ mL de NaOH}$

4.- Compara el efecto de adicionar 0.1 moles de H^+ a un litro de a) buffer de ácido fórmico / formiato 1 molar de cada uno y b) agua pura.

$pH = 3.74$

$pH = 1$

5.- Calcula el pH de una solución, a) $NaNO_3$ 0.1M, b) $NaNO_2$ 0.1M y c) NH_4Cl 0.1 M.

a) $pH=7$

b) $pH=8.07$

c) $pH=8.38$

6.- Suponga que se han añadido 0.1 moles de amoníaco a un litro de sosa 1 M. ¿Cuál es la concentración de la solución amonio en la solución?

$X = 1.8 \cdot 10^{-6} \text{ M}$

7.- Calcula el pH de una disolución de ácido sulfúrico 0.03 M.

$pH = 1.5228$

8.- Una muestra de 3 litros de aire urbano se burbujeó a una solución que contenía 50 mL de hidróxido de bario 0.0116 M, precipitándose carbonato de bario. El exceso de base se tituló por retroceso hasta el punto final con fenoftaleína gastándose 23.6 mL de HCl 0.0108 M. Calcula las ppm de CO_2 en la muestra (mL de CO_2 / litro de aire)

La densidad de CO_2 es 1.98 g/mL.

$ppm = 3.35 \cdot 10^{-3}$

9.- Una muestra de 50 mL de vino se tituló con 21.48 mL de sosa 0.03776 M. Si se sabe que el ácido presente en la muestra es ácido tartárico.

a) Cual es el pH del vino al iniciar la titulación.

b) Expresa la acidez en gramos por cada 100 mL de vino.

c) Describe la técnica de titulación.

d) Traza la curva de titulación.

a) $pH = 1.79$

b) $0.1271 \text{ g}/100 \text{ mL}$

c) Tomar 50 mL de vino, colocarlo en un Erlenmeyer y agregar gotas de fenofaleína. Titular con sosa 0.03776 M hasta que la solución cambie a color rosa. Anotar el volumen utilizado.

d)

V (mL)	pH
0	2.56
5	2.97
10.74	3.7
15	5.24
21.48	8.062
40	12.9

10.- Elabora un esquema de una celda voltaica en la que se utiliza la reacción espontánea entre el cobre metálico y una solución de nitrato de plata. Utiliza nitrato de potasio en vez de cloruro de potasio en el puente salino. a) ¿Cuál es el motivo de hacerlo de esta manera b) Marca todas las partes de la celda y escribe las reacciones iónicas netas para las semi-reacciones que tienen lugar en cada electrodo. c) Escribe la ecuación iónica neta y molecular de la reacción total d) dibuja un diagrama para cada celda, d) Representa esquemáticamente la celda.

11.- Escribe la expresión de la constante de equilibrio y calcula su valor para la reacción entre el magnesio sólido y el plomo (II) acuosa.

$$K_{eq} = 3.7 \cdot 10^{-74}$$

12.- El cloro del agua puede determinarse como sigue: Se mezcla una alícuota de la muestra con una solución que contenga exceso de KI. Esta mezcla reacciona cuantitativamente.

El matraz debe estar cerrado para que no escape el yodo volátil. Después se titula el yodo formado con tiosulfato de sodio, el cual se oxida al ión tetratiónato. El punto final se determina por la desaparición del color del yodo (amarillo pálido). Puede añadirse almidón a la solución como ayuda para determinar el punto final colorimétrico. El almidón y el yodo forman un material de color intenso, de manera que su desaparición es mucho más fácil.

Se trata una alícuota de 100 mL de agua clorada con un exceso de solución de KI y se deja reaccionar en un matraz cerrado. La solución amarilla se titula con 7.14 mL de una solución de tiosulfato 0.0114 N . ¿Cuál es el contenido de cloro del agua en molaridad y en ppm (Peso/Volumen)?

$$14.4 \text{ ppm}$$

13.- Una muestra de 500 mg que contiene cromo se disolvió con ácido hasta el ión Cr^{3+} . Posteriormente se sometió a una corriente de 1.24 amperes por 25 min. ¿Cuál es el porcentaje en peso de cromo en la muestra?

$$66\%$$

14.- Al emplear un proceso de electrodeposición para determinar el contenido de cobre en una muestra acuosa de 100 mL, se obtuvieron 0.0103 g de cobre.

a) ¿Cuál es el contenido de cobre en la solución en ppm?

b) Si la corriente fue de 100mA ¿Cuántos minutos se requerirán para que forme un depósito de esa cantidad de cobre?

- a) 103 ppm
b) 5min 13seg

15.- Una muestra de 0.6407 g que contiene iones cloruro y yoduro dio un precipitado de halogenuros de plata con un peso de 0.4430g. Posteriormente el precipitado se calentó fuertemente en una corriente de gas cloro para convertir el yoduro de plata a cloruro de plata ; al final del tratamiento , el precipitado dio un peso de 0.3181 g. Calcula el % de cloruro y de yoduro en la muestra. Demuestra que es posible convertir el yoduro de plata en cloruro de plata. ¿Cuál es la reacción?

*% yoduros = 27%,
% Cloruros = 4.05%*

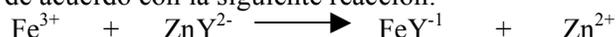
16.- Se titulan 6 mmoles de hierro (II) con dicromato de potasio 0.025 M; el volumen final es de 100 mL y el pH es cero. Calcule la cantidad de hierro(II) en mg que permanecen en la solución cuando hay un exceso de 0.1 mL de titulante.

$2.7 \cdot 10^{-7} \text{ g}$

17.- Calcula pCl y pAg al mezclar volúmenes iguales de nitrato de plata de pAg = 1.7 y de cloruro de calcio de pCl = 2

*pCl = 7.73
pAg = 2.3*

18.- La calamina que se emplea para tratar irritaciones de la piel, es una mezcla de óxidos de hierro y de cinc . Una muestra de 1022mg de calamina secada se disolvió y diluyó con ácido a 250 mL. Se añadió fluoruro de potasio a una alícuota de 10 mL de la solución diluida para enmascarar el hierro (para evitar que el hierro interfiera en la titulación de cinc); después de ajustar el pH en 10 , se tituló el cinc con 38.71 mL de EDTA 0.01294M. Una segunda alícuota se tituló con 2.4 mL de solución 0.002727mL de ZnY^{2-} de acuerdo con la siguiente reacción:



Calcula el porcentaje de óxido de Zn y de hierro en la muestra

0.26% de Fe_2O_3 y 99.74% de ZnO

19.- Calcula el potencial para la siguiente celda e indica si es galvánica o electrolítica
Pt/ UO_2^{2+} (0.0150 M), U^{4+} (0.2M), H^+ (0.03 M) // Fe^{2+} (0.01M), Fe^{3+} (0.025 M) / Pt

0.098 N

20.- Se desea preparar 100 mL de una solución de pH 1.4 a partir de soluciones de HCl de pH 0.4 y de NaOH 13.70. ¿Cuántos mL de cada solución deben mezclarse para obtener la solución deseada?

*V (NaOH)=44.71 mL
V (HCl)=55.29 mL*

21.- Se disuelve en agua una muestra de oxalato de sodio puro , que pesa 0.2856 g , se añade ácido sulfúrico y la solución se titula, gastándose 45.12 mL de solución de permanganato de potasio. Se sobrepasó el punto final por lo que es necesario hacer una retrotitulación con una solución de ácido oxálico 0.1032 N, gastándose 1.74 mL. Calcula la normalidad del permanganato. (La reacción se establece sabiendo que el oxalato se oxida a bioxido de carbono y el permanganato se reduce a manganoso II)

Pb 8.51%, Zn= 24.86, Cu=64.07%,Sn=2.54