



GENERALITAT DE CATALUNYA

DEPARTAMENT D'ENSENYAMENT

INSTITUT DE FORMACIÓ PROFESSIONAL
CALELLA

Avda. del Parc, s/n.
Tel. 93 / 769 39 61

CALELLA
(BARCELONA)

n° 186
Química

Ànlisi volumètric.

Sig: CC 4

Registre: 60158

CRP del Segrià

LLEIDA
Departament d'Ensenyament

QUIMICA 2º GRADO

A N A L I S I S

V O L U M E T R I C O



ANÁLISIS VOLUMÉTRICO

CONSIDERACIONES GENERALES.-

Los métodos del Análisis Volumétrico (también llamado "valorimetría") se basan, esencialmente en la medida del volumen de una disolución de concentración exactamente conocida "Disolución Valorada", que reacciona directa o indirectamente con la sustancia que se trata de determinar. De esta manera, la concentración de una disolución de ácido clorhídrico por ejemplo, puede determinarse midiendo el volumen de una disolución valorada de hidróxido sódico necesario para que se efectúe la neutralización siguiente:



Esta operación recibe el nombre de "Valoración".

Si bien los métodos del Análisis Volumétrico están basados en una gran variedad de reacciones químicas, tienen ciertas operaciones que son comunes. Así, en todos ellos es preciso:

- a) La preparación de una o varias "disoluciones valoradas"
- b) El uso de instrumentos para la "medida de los volúmenes de disoluciones"
- c) Algún medio, llamado "indicador", para poner de relieve el final de la "valoración".

Como quiera que es mucho más fácil y rápido la medida del volumen de un líquido que el recoger y pesar un precipitado, de ahí la sencillez de los métodos volumétricos y el ahorro de tiempo que se consigue con su utilización en lugar de los métodos gravimétricos, a los que, sin embargo, son equiparables en exactitud. Además, por su misma naturaleza, los métodos volumétricos permiten trabajar con muestras más pequeñas o con disoluciones más diluidas.

Se llama PUNTO DE EQUIVALENCIA de una valoración al punto en el cual se han mezclado cantidades equivalentes de disolución reactivo y de la sustancia a determinar. Por ejemplo, en el caso antes citado de la valoración de una disolución de ácido clorhídrico con una disolución de hidróxido sódico, se alcanza el Punto de Equivalencia cuando se ha añadido exactamente un mol de OHNa por cada mol de HCl . En éste punto, la acidez de la disolución resultante será igual a la del agua pura.

El PUNTO FINAL de una valoración es el punto en el cual el "indicador" sufre el cambio perceptible por nuestros sentidos. Lo ideal es que coincidan el punto final con el punto de equivalencia; pero esto no suele ocurrir en la práctica, debido principalmente a que no siempre el indicador se modifica percep-

tiblemente en el mismo momento en que se alcanza el punto de equivalencia y a que, además, para el cambio del indicador, suele ser necesaria alguna cantidad adicional del reactivo usado en la valoración.

La diferencia que existe entre el punto final y el punto de equivalencia recibe el nombre de ERROR DE VALORACION ó ERROR DEL PUNTO FINAL.

En realidad, el Error de Valoración está compuesto de tres partes:

- a) el Error Químico, debido a la diferencia entre el Punto Final (al cual el indicador cambia de color) y el Punto de Equivalencia (que es el final teórico);
- b) el Error Visual, que es una medida de la dispersión causada por la limitada capacidad del ojo humano para recordar o comparar colores;
- c) el Error del Indicador, debido al consumo de disolución valorada por parte del propio indicador.

Los factores b) y c) son normalmente pequeños comparados con el factor a).

El Error de Valoración se elimina totalmente cuando se hace uso de los métodos que utilizan indicadores físicos, como los métodos conductimétricos, de los que no trataremos aquí, pero sobre los que cabe decir que son los más exactos del análisis volumétrico.

CARACTERISTICAS DE UNA REACCION VOLUMETRICA SATISFACTORIA.-

Para que una reacción dada pueda servir de base a un método volumétrico, ha de cumplir con los siguientes requisitos:

- 1.-La reacción entre la disolución del reactivo y la sustancia valorada debe de ser cuantitativa, de acuerdo con la ecuación que la expresa y debe alcanzar el estado de equilibrio dentro de la precisión deseada.
 - 2.-La reacción debe transcurrir de manera rápida. No obstante, si bien las reacciones lentas no son utilizables en el análisis volumétrico, pueden hacerse aprovechables acelerándolas por medio de catalizadores.
 - 3.- La reacción debe de ser estequiométrica, es decir, debe poder representarse por medio de una o varias ecuaciones químicas y no debe dar lugar a reacciones secundarias.
 - 4.-Debe existir un procedimiento fácil para poner de relieve el punto de equivalencia de la valoración.
-

DETERMINACION DEL PUNTO FINAL DE UNA VALORACION.-

Existen varios medios para la determinación del punto final de las valoraciones; siempre se basan en el empleo de indicadores, y en primera instancia, éstos pueden dividirse en INDICADORES FISICOS e INDICADORES QUIMICOS.

Dentro de los últimos están los AUTOINDICADORES: la misma disolución valorada sirve de indicador ya que tiene un color tan característico e intenso que se aprecia enseguida un ligero exceso de la misma. Esto es lo que ocurre con las valoraciones en las que se emplea disolución de permanganato potásico o PERMANGANIMETRIAS.

Sin embargo, lo más frecuente es tener que adicionar al sistema reaccionante otra sustancia que actúe como "indicador añadido". Estos indicadores, extraños a la reacción volumétrica pero que no la alteran en absoluto, se incorporan al sistema y pueden actuar de distinta manera, poniendo de relieve el punto final por:

- a) aparición o desaparición de un precipitado,
- b) un cambio notable del color de la disolución perceptible a la luz ordinaria o con observación a la luz ultravioleta, pudiendo en ambos casos hacerse la observación a simple vista o por medio de algún sistema óptico (espectrofotómetro, etc.).

Por lo que respecta a los Indicadores Físicos, tienen gran importancia y están basados por ejemplo en la observación del cambio brusco producido en la conductividad o en la constante dieléctrica de la disolución problema al alcanzarse el punto de equivalencia, o en las rápidas alteraciones causadas en la diferencia de potencial entre un electrodo adecuado sumergido en la disolución y un electrodo testigo.

El método y el tipo de indicador que se utiliza en cada caso particular depende del tipo de reacción que en él tenga lugar y de la posible presencia de alguna sustancia que interfiera. De éste modo, lo más frecuente y suficientemente exacto es valorar las disoluciones de ácidos y bases en presencia de un indicador coloreado que, como la fenolftaleína o el anaranjado de metilo, pone de relieve el punto final por un cambio de color bien definido; evidentemente, el método no es practicable cuando la sustancia problema tenga ya un color propio que enmascarará cualquier resultado. Es entonces cuando debe recurrirse a indicadores físicos.

DISOLUCIONES VALORADAS Y PATRONES PRIMARIOS.-

Cualquier disolución de concentración exactamente conoci-

da se llama una Disolución Valorada o Disolución Patrón. La concentración de tales disoluciones es expresada generalmente en NORMALIDAD, que representa el número de "equivalentes gramo" de sustancia que existen en un litro de la disolución.

Normalidad = N^o de equivalentes gramo/N^o de litros

La normalidad, lo mismo que el peso equivalente depende del tipo de reacción en el que se utilice la disolución. Por ejemplo, una disolución de permanganato de potasio utilizada en medio ácido actúa conforme la reacción:



como la transferencia de electrones ha sido de cinco, para preparar un litro de una disolución normal de permanganato que debe actuar en medio ácido, es preciso disolver 1/5 de su mol/g.

Pero si el permanganato se va a utilizar en medio fuertemente alcalino, reaccionará según la ecuación:



la transferencia es de un electrón y se necesita un mol de permanganato para preparar un litro de disolución normal, para este proceso.

Y el mismo permanganato de potasio aún puede actuar con otros equivalentes, de valores 1/7, 1/4 y 1/3 de su mol/g.

Esto es causa de que los que se inician en el estudio del análisis volumétrico cometan frecuentes errores en los cálculos. Como por otra parte existen casos en que, aún expresando claramente la normalidad de las disoluciones, sería preciso escribir al lado de ella la reacción que se ha utilizado para definirla, la costumbre de utilizar las normalidades en los cálculos volumétricos, no por ser general es más recomendable. De otro lado, es también frecuente recomendar el procedimiento del cálculo con disoluciones normales diciendo que "disoluciones de igual normalidad se equivalen volumen a volumen" o lo que es lo mismo "que un equivalente reacciona con otro equivalente", frases éstas que también pueden inducir a error pues pueden llegar a acostumbrar a prescindir de la ecuación fundamental base del método. Por todo ello, ya en 1956, el químico G.A. Bottomley juzgaba que el "peso equivalente" y la "normalidad" eran términos que no debían permitirse en un trabajo científico y expresaba su creencia de que ambos serían olvidados en el futuro. El tiempo le ha dado la razón al científico neozelandés y hoy tales conceptos están prácticamente desterrados en la enseñanza universitaria; si se citan es sólo con carácter puramente histórico y recomendando a los alumnos que utilicen la "molaridad".

Desde luego es mucho más racional utilizar la "molaridad"

(y mejor aún sería la "formalidad") para el manejo de las disoluciones valoradas y los cálculos volumétricos. Como es sabido, una disolución molar es la que contiene una molécula gramo de la sustancia en cuestión disuelta en un litro de disolución, se representa por M y es constante para cada sustancia.

Pese a todo lo expuesto, en los cálculos de los problemas que se proponen, hemos considerado conveniente utilizar también la Normalidad aún cuando sólo sea como recuerdo histórico.

Muchas veces es posible preparar una disolución valorada por pesada de una cantidad conocida del reactivo sólido en estado muy puro. Por éste procedimiento podrían prepararse disoluciones valoradas de nitrato de plata o de carbonato sódico por ejemplo, pero también en numerosos casos no se puede obtener el reactivo en ese estado tan puro o con contenido conocido exactamente de impurezas, o, simplemente, no es fácil manejarlo adecuadamente en la pesada por ser delicuescente, higroscópico o eflorescente. En tales casos, lo que se hace es preparar una disolución de la sustancia en cuestión con una concentración aproximadamente igual a la que se desea, determinándose luego la concentración exacta de la misma por valoración contra alguna sustancia adecuada. De este modo, una disolución valorada de permanganato de potasio que no se puede preparar por pesada directa de la misma sustancia ya que sus cristales contienen siempre algo de dióxido de manganeso, que es preciso separar por filtración una vez disuelto el permanganato, se prepara aproximadamente de la concentración deseada y después de separarle el precipitado de dióxido de manganeso se la valora contra oxalato de sodio que se puede obtener muy puro y pesar fácilmente con exactitud.

Existen muchas sustancias que se comportan de manera similar al oxalato de sodio y que por ello pueden ser utilizadas para la preparación directa o valoración de disoluciones; estas sustancias reciben el nombre de PATRONES PRIMARIOS ó SUSTANCIAS TIPO PRIMARIO y deben reunir las siguientes características:

- 1.- Deben poder obtenerse, purificarse, secarse y conservarse de manera fácil en estado de alta pureza.
- 2.- Deben reaccionar de manera definitiva e instantánea en las condiciones de la valoración, no dando lugar a reacciones secundarias.
- 3.- Es conveniente que no se alteren al aire, ganando o perdiendo peso. Por ello no suele ser recomendable el utilizar sales hidratadas como patrones primarios.
- 4.- Deben ser fácilmente solubles en las condiciones en las cuales se empleen.
- 5.- Deben ser fácilmente identificables y determinables sus impurezas, que no serán mayores del 0,01-0,02%

- 6.- Es conveniente que tengan el peso equivalente o el peso molecular lo mayor posible, para que influyan menos en los resultados los errores que se puedan cometer en la pesada.
- 7.- Tratándose de ácidos o de bases, es conveniente que sean fuertes; si se trata de agentes oxidantes o reductores, es asimismo conveniente que lo sean en alto grado.

Las sustancias más frecuentemente utilizadas como patrones primarios son:

Para reacciones de neutralización: Hidrógenoftalato de potasio $C_6H_4(COOK)(COOH)$; Acido benzoico C_6H_5COOH ; Acido clorhídrico de punto de ebullición constante HCl ; Acido sulfámico....
... $SO_2(NH_2)OH$; Hidrógeno-yodato de potasio $KH(IO_3)_2$; Carbonato sódico Na_2CO_3 ; Oxido de mercurio II HgO ; Tetraborato sódico $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.

Para reacciones de óxido-reducción: Dicromato potásico $K_2Cr_2O_7$; Bromato potásico $KBrO_3$; Yodato potásico KIO_3 ; Hidrógeno-yodato de potasio $KH(IO_3)_2$; Yodo I_2 ; Oxalato sódico $Na_2C_2O_4$; Oxido de arsenio III As_2O_3 ; Hierro metálico Fe ; Sulfato de hierro II etilendiamina $Fe(C_2H_4N_2)_2(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

Y para reacciones de precipitación: Plata metálica Ag ; Nitrato de plata $AgNO_3$; Cloruro de sodio $NaCl$ y Cloruro de potasio KCl .

CLASIFICACION DE LOS METODOS VOLUMETRICOS.-

Para comodidad de su estudio los métodos del análisis volumétrico se dividen en cuatro clases de acuerdo con el tipo de reacción principal que en ellos tiene lugar:

- 1.- De OXIDO-REDUCCION
- 2.- De NEUTRALIZACION
- 3.- De PRECIPITACION
- 4.- De FORMACION DE COMPLEJOS

En los dos primeros grupos están comprendidos la mayor parte de los métodos volumétricos hoy en uso. Nosotros trataremos casi con exclusividad de los de Neutralización, por considerar que el estudio, aún cuando fuera sucinto, de los demás, rebasaría el objetivo didáctico fijado.

CONSERVACION DE LAS DISOLUCIONES VALORADAS Y EFECTO DE LOS
CAMBIOS DE TEMPERATURA EN LA CONCENTRACION.-

Las disoluciones valoradas se conservan en frascos de cuello estrecho de dos o más litros de capacidad. Los frascos, antes de emplearlos, deben estar limpios y secos, pero si no hay tiempo de secar el frasco, lo que se hace es enjuagarlo con un poco de la disolución valorada, desechando luego ésta porción. Inmediatamente después que se introduce la disolución en el frasco debe colocarse en éste una etiqueta que exprese de manera unívoca la disolución de que se trata, su concentración, fecha de preparación y temperatura a que se ha valorado. Para evitar confusiones, conviene indicar la concentración en términos de molaridad, junto con la fórmula de la sustancia disuelta, pero si se expresa la concentración en normalidades, es necesario indicar la reacción para la cual se calculó ésta normalidad y el indicador utilizado en la valoración.

Es muy corriente expresar la concentración por medio del número entero más próximo y dar también en la misma etiqueta un factor de corrección. A medida que pase el tiempo, se irán haciendo nuevas valoraciones de la disolución valorada y se corregirá el factor si ello es necesario, indicando la fecha de la corrección.

Así, una etiqueta con la inscripción:

HCl 1M $f = 0,998$ 3/1/83 22°C
 $f = 0,999$ 14/3/83 23°C

indicaría que se trata de un ácido clorhídrico preparado el 3/enero/1983 y que se valoró a 22°C obteniéndose una molaridad de:

$$1 \times 0,998 = 0,998 \text{ M}$$

posteriormente, el 14 de marzo del mismo año, se procedió a una nueva comprobación, ésta vez a 23°C de temperatura ambiente, obteniéndose una concentración de:

$$1 \times 0,999 = 0,999 \text{ M}$$

no es ningún resultado anómalo, porque lo lógico es que las disoluciones pierdan disolvente por evaporación cuando se destapan los frascos que las contienen. Hay que tener presente que las variaciones de la concentración de las disoluciones pueden tener lugar incluso cuando éstas están contenidas en recipientes muy bien cerrados, pero no totalmente ocupados por las mismas. Entonces, en la atmósfera interior del recipiente se produce una evaporación parcial, con la correspondiente condensación de gotas del disolvente en las partes superiores no ocupadas por la disolución; por ello es conveniente siempre que

se va a tomar una porción de disolución valorada del interior de un frasco, el agitar previamente su contenido antes de destaparlo.

Con muchas disoluciones valoradas es preciso tener cuidado de resguardarlas de la luz por la facilidad con que se alteran por su acción. Lo más conveniente para la conservación de tales disoluciones es el utilizar frascos de vidrio negro o por lo menos de color topacio.

Los tapones deben ser de vidrio esmerilado o de caucho, si bien éstos ajustan mucho mejor que aquellos y evitan evaporaciones. No debe emplearse nunca un tapón de corcho para tapar un frasco que contenga una disolución valorada.

La temperatura influye sobre la conservación de la molaridad de las disoluciones valoradas, en primer lugar porque aumenta, al elevarse, la evaporación del disolvente (de ahí que sea conveniente guardar siempre las disoluciones valoradas en un lugar fresco). Y en segundo término, porque los cambios de temperatura hacen variar el volumen de la disolución, lo que se traduce, al ser siempre la misma la cantidad de sustancia disuelta, en variaciones de concentración.

EJEMPLO.- Una disolución 0,1922 molar, que ha sido valorada durante el invierno a una temperatura de 13°C, a la cual corresponde una densidad del agua de 0,99940, en el verano, a 23°C, tendrá una densidad de 0,99756. La diferencia entre ambas densidades es de 0,00184, o sea, de un 0,19%. Es decir que el volumen aumentará un 0,19% y la concentración disminuirá en la misma proporción. Por lo tanto, la molaridad a 23°C será:

$$0,1922 - (0,1922 \cdot 0,0019) = 0,1908$$

CALCULOS DEL ANALISIS VOLUMETRICO.-

Ya hemos dicho que es más recomendable de manera general, el realizar los cálculos sobre la base de la molaridad de las disoluciones, sin embargo, exponemos a continuación y separadamente los cálculos fundamentales del análisis volumétrico realizados sobre las dos bases:

Cálculos del análisis volumétrico basados en la Normalidad de las disoluciones:

de la expresión:

$$\text{Normalidad} = N^{\circ} \text{ de equ. g/N}^{\circ} \text{ de litros}$$

podemos deducir:

$$\text{Normalidad} = \frac{n^{\circ} \text{ de miliequivalentes gramo}}{n^{\circ} \text{ de mililitros}}$$

o de manera abreviada:

$$N = \frac{m.e.}{ml}$$

de donde: $m.e. = ml \times N$

En el punto final de una valoración se han mezclado un volumen V_s de disolución valorada con un volumen V_p de disolución problema y como estos dos volúmenes han de contener el mismo número de equivalentes, se puede establecer la igualdad:

$$V_s N_s = V_p N_p$$

En la práctica se conocen V_s , N_s y V_p , por lo que se puede calcular fácilmente N_p o sea la normalidad de la disolución problema.

Cálculos del análisis volumétrico basados en la molaridad de las disoluciones:

según el citado Bottomley, son precisos previamente los siguientes pasos esenciales:

- 1.- Conocimiento del proceso químico que se desarrolla en el esquema analítico.
- 2.- Formulación y ajuste de las ecuaciones correspondientes.
- 3.- Planteamiento del proceso analítico en forma que F moles del problema de concentración desconocida reaccionan con 1 mol de reactivo de concentración conocida.
- 4.- Cálculo de la cantidad (en moles o milimoles) del reactivo de concentración conocida que se han utilizado y multiplicación de ésta cantidad por el factor F para obtener la cantidad de problema de concentración desconocida (en moles o milimoles).
- 5.- Conversión de la cantidad de reactivo original en gramos multiplicándola por el peso molecular.

EJEMPLO.- Para valorar una disolución de Na OH, se pesan 0,2500g de ácido oxálico puro cristalizado con dos moles de agua, se disuelven en un pequeño volumen de agua destilada y se neutralizan con la disolución de sosa, necesitándose 40,1 ml de ésta para alcanzar el punto final. Calcular la concentración de la disolución.

Solución: a) Basando el cálculo en las normalidades.-

El miliequivalente gramo de ácido oxálico es

$$\frac{C_2O_4H_2 \cdot 2 H_2O}{2 \times 1000} = \frac{(2 \times 12,011) + (6 \times 15,999) + (6 \times 1,007)}{2 \times 1000} = 0,06303$$

por lo que el número de ellos presentes en los 0,2500 g de

sustancia pesada serán 0,2500:0,063063, los cuales han precisado para su neutralización 40,1 x N miliequivalentes del hidróxido de normalidad N.

Como ambos números de miliequivalentes han de ser iguales, se podrá escribir: $40,1 \times N = 0,2500:0,06303 = \underline{0,0989 N}$

Los cálculos podrían haberse condensado en otra fórmula de aplicación común a todos los procedimientos del análisis volumétrico: $N = \frac{1000 b}{V E}$, que permite calcular la normalidad N de una disolución de la que se utilizan V ml para reaccionar con b gramos de una sustancia tipo primario de equivalente gramo igual a E.

b) Basando el cálculo en las molaridades.-

Se necesita considerar previamente la reacción que se produce:



según ella, dos moléculas gramo de NaOH reaccionan con un mol de $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, por lo que la cantidad pesada de ácido reaccionará con:

$$\frac{0,2500 \times 2}{\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}} \text{ moles de NaOH}$$

contenidos en los 40,1 ml de la disolución que se valora, por lo que en un litro de la misma existirán:

$$\frac{0,2500 \times 2 \times 1000}{\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \times 40,1} = 0,0989 \text{ moles de NaOH}$$

por lo que la disolución será 0,0989 M.

EJEMPLO.- ¿Cuál es el tanto por ciento de carbonato sódico anhidro que contiene un producto comercial si una muestra del mismo de 0,2200 g necesita 25,0 ml de una disolución de ácido clorhídrico 0,0950 M para su neutralización?

En función de las molaridades hay que tener presente en primer término la reacción producida:

$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2 \text{HCl} \longrightarrow 2 \text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, según la cual 1/2 mol de Na_2CO_3 reacciona con 1 mol de HCl. Por lo tanto, como en la valoración se han gastado $0,0950 \times 25,0/1000$ moles de HCl, existirán $\frac{0,0950 \times 25,0}{2 \times 1000}$ moles de Na_2CO_3

o sea: $\frac{0,0950 \times 25,0 \times \text{Na}_2\text{CO}_3}{2 \times 1000}$ g de Na_2CO_3 en los 0,2200 g

de muestra pesada; por lo que en 100 gramos de la misma y teniendo en cuenta que el peso molecular del carbonato sódico anhi-

dro es prácticamente igual a 106, existirá un

$$\frac{0,0950 \times 25,0 \times 106 \times 100}{2 \times 0,2200 \times 1000} = 57,23\%$$

TEORIA DE LAS VOLUMETRIAS ACIDO-BASE (NEUTRALIZACIONES).-

Las volumetrías ácido-base tienen como fundamento las reacciones que de antiguo se conocen con el nombre de neutralizaciones.

Las reacciones de neutralización están basadas en la unión de iones H^+ con iones OH^- dando lugar a la formación de moléculas de agua: $H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$

Para practicar una de estas reacciones es preciso mezclar una disolución que contenga iones H^+ , es decir, un "ácido", con otra que contenga iones OH^- , esto es, una "base".

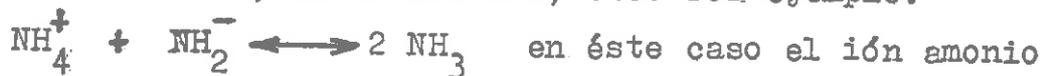
Actualmente se admite que el ión H^+ no existe libre en disolución acuosa sino que en cuanto se origina, se hidrata:



De acuerdo con esto, la reacción de neutralización debe formularse según:

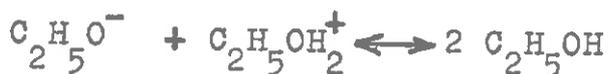


Se comprende por lo tanto que el transcurso de esta reacción será controlado por la mayor o menor extensión con que el agua se disocia en sus iones y como quiera que tal comportamiento no es privativo del agua, todos los disolventes que puedan originar un ión positivo y uno negativo al disociar su molécula, podrán dar lugar a reacciones de neutralización, como así ocurre en el amoníaco, alcohol etílico, ácido acético, etc. Por ejemplo:



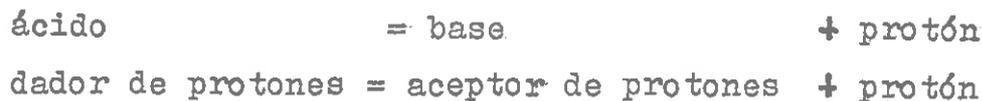
corresponde al ión hidronio y el ión amida al ión hidroxilo; la unión de cantidades equimoleculares de ambos produce la neutralización de la disolución.

Del mismo modo se comportan el alcohol etílico, el ácido acético, etc.:



Por todo lo dicho, puede generalizarse la definición de ácido diciendo que es un compuesto que contiene uno o más átomos de hidrógeno, pudiendo liberar en disolución a algunos en forma

de iones. Por el contrario, una base es un compuesto capaz de combinarse con los iones hidrógeno, es decir:



En definitiva, una reacción de neutralización es la que transcurre de acuerdo con el esquema:



CONSTANTE DE DISOCIACION DEL AGUA. CONCENTRACION DE IONES HIDROGENO. pH.-

Desde el punto de vista elemental la característica de las volumetrías ácido base es la reacción de neutralización vista antes y representada por la ecuación



una constante de equilibrio:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = K$$

en la que H_2O representa la concentración molal del agua y como en el agua pura esta concentración es de 55,5, resulta que, en disoluciones diluidas y para cálculos aproximados, este valor puede considerarse constante y por lo tanto puede escribirse:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K[\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{H}_2\text{O}}$$

$K_{\text{H}_2\text{O}}$ representa entonces el producto de la concentración de

los iones del agua y se suele conocer con el nombre de "Constante de disociación" o "Producto iónico del agua". Esta constante, como todas las de equilibrio, tiene un valor a cada temperatura; a los 25°C vale 10^{-14} .

En el agua pura, la concentración de iones hidrógeno $[\text{H}^+]$ debe ser igual a la concentración de iones hidroxilo $[\text{OH}^-]$, porque al disociarse cada molécula de agua da lugar a una pareja de estos iones. Por lo tanto resultará:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = [\text{H}^+]^2 = 10^{-14}$$

de donde: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ lo cual quiere decir que la concentración de hidrogeniones es igual a 0,0000001 M.

En las disoluciones ácidas, la concentración de hidrogenio-

nes es mayor que 10^{-7} , es decir $[H^+] > 0,0000001M$ y, consecuentemente a ello, la concentración de iones hidroxilo deberá ser menor que 10^{-7} , es decir $[OH^-] < 0,0000001 M$.

No hace falta decir que en las disoluciones básicas, el planteamiento se invierte y entonces $[H^+] < 10^{-7}$ o lo que es lo mismo $[H^+] < 0,0000001 M$ y $[OH^-] > 10^{-7}$ o $[OH^-] > 0,0000001 M$.

Ello es así porque el producto de la concentración de hidrogeniones por la concentración de iones hidroxilo ha de mantenerse constante en todo momento y ser siempre igual a la expresión que antes se ha dado, es decir 10^{-14} .

Para simplificar al máximo el manejo de concentraciones tan pequeñas, se ha convenido en definir un término que se conoce como "pH" y que se define por:

$$pH = \log \frac{1}{[H^+]}$$

El pH es pues el logaritmo decimal del inverso de la concentración de hidrogeniones o iones hidronio.

Dada la propiedad de los logaritmos e incluso su propia definición, según la que el logaritmo de un número es aquel número al que hay que elevar la base para que nos de el primer número, tenemos que $\log 10^{-7} = -7$ y como $10^{-7} = \frac{1}{10^7}$; podemos decir

$$\text{que } \log \frac{1}{10^{-7}} = \log 10^7 = 7$$

De todo ello se deduce que el pH de una disolución neutra, en la que $[H^+] = 10^{-7}$ será:

$$pH = \log \frac{1}{[H^+]} = \log \frac{1}{10^{-7}} = \log 10^7 = 7$$

del mismo modo, para una disolución ácida en la que, por ejemplo, la concentración de iones hidronio sea $0,000001$, es decir:

$[H^+] = 10^{-5}$, tendremos que:

$$pH = \log \frac{1}{[H^+]} = \log \frac{1}{10^{-5}} = \log 10^5 = 5$$

y para una disolución básica en la que la la concentración de hidrogeniones sea de, por ejemplo $0,0000000001 M$, tendremos:

$$pH = \log \frac{1}{[H^+]} = \log \frac{1}{10^{-9}} = \log 10^9 = 9$$

Llegamos así a establecer que las disoluciones ácidas tienen pH comprendidos entre 1 y 6 ambos incluidos, que las disoluciones básicas tienen pH comprendidos entre 8 y 14 ambos incluidos y que las disoluciones neutras tienen siempre pH iguales a 7.

INDICADORES UTILIZADOS PARA PONER DE MANIFIESTO EL PUNTO FINAL DE LAS VALORACIONES ACIDO - BASE.-

Los indicadores ácido-base son siempre ácidos o bases débiles cuya forma ionógena posee color y constitución diferentes del color y estructura de la forma pseudo o forma normal. A veces se utilizan también como indicadores sustancias que sufren un cambio de fluorescencia o de solubilidad al variar el pH de la disolución.

Los indicadores deben ser sustancias intensamente coloreadas o que se colorean en uno u otro medio, para que consuman cantidades insignificantes de disoluciones valoradas; además, deben poseer una solubilidad adecuada y una buena estabilidad química.

Se llama INTERVALO DE TRANSFORMACION o INTERVALO DE VIRAJE al espacio de la escala de pH en el cual se hace perceptible el cambio del indicador. La amplitud de éste intervalo depende de la sensibilidad con que puede percibirse el color de una forma en presencia del color de la otra. Sin embargo, puede suponerse que, en general, una forma (su color) no se percibe en presencia de la otra más que cuando su concentración es diez veces mayor.

En realidad, el cambio de color de los indicadores al variar el pH está asociado con un cambio de estructura de los mismos y la demostración de que éste cambio no es sólo de naturaleza iónica se encuentra en la lentitud con que se efectúa el mismo y en los espectros de absorción de los indicadores; éstos muestran que son casi siempre sustancias que pueden existir en dos formas tautoméricas en equilibrio dinámico entre sí. Las dos formas tienen estructuras y colores diferentes y el equilibrio de tautomerismo e ionización decide el color final.

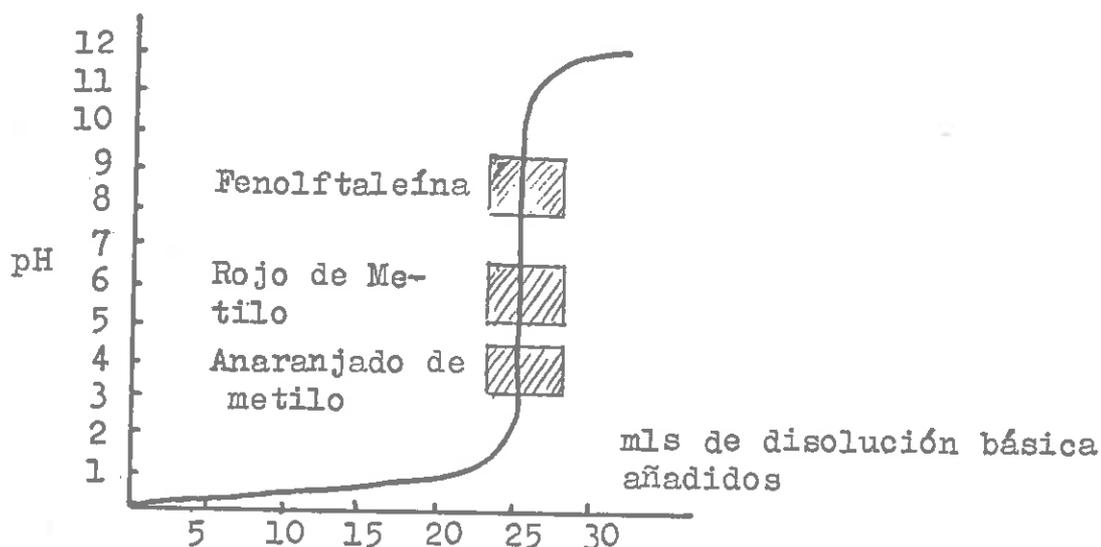
El intervalo de viraje de casi todos los indicadores es de aproximadamente 2 unidades en la escala de pH. Habida cuenta de ello, ya se comprende que la elección de uno u otro indicador depende en todo caso del tipo de reacción que vaya a producirse en la valoración y de la variación que experimentará el pH de la mezcla al llegar el punto de equivalencia.

Para determinar cual ha de ser el indicador a utilizar, puede establecerse lo que se conoce como CURVA DE VALORACION. Una Curva de Valoración es un gráfico que permite ver la variación del pH de la disolución a valorar en función del volumen de di-

solución añadido.

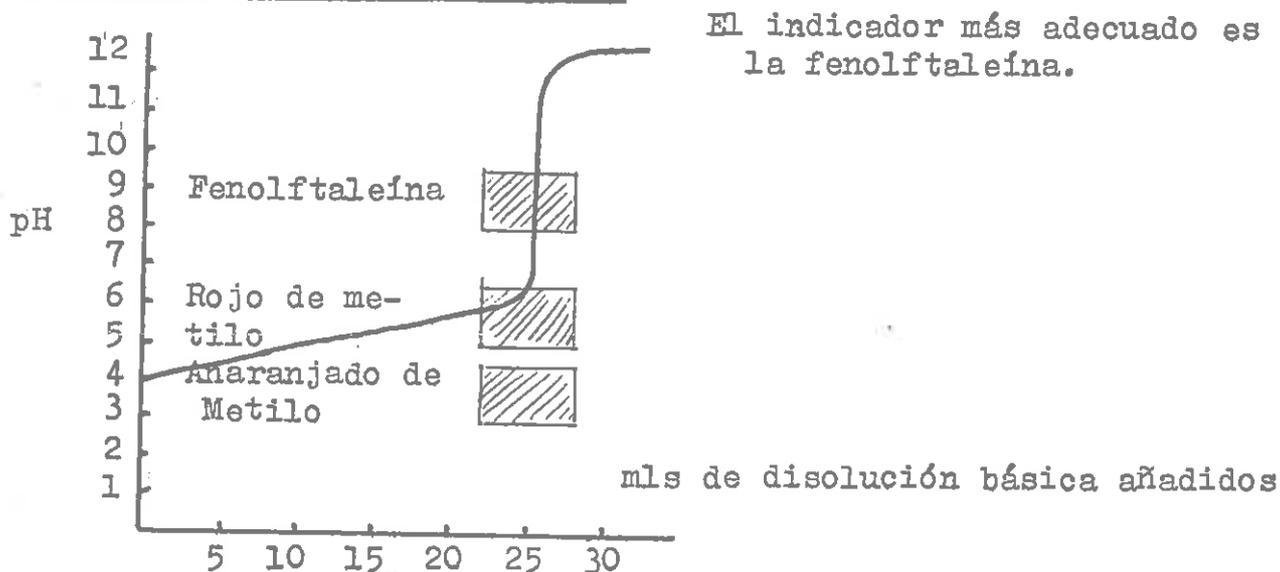
Curva de Valoración de un ácido fuerte (25cc HCl 0,1N) con una base fuerte (NaOH 0,1N).

Los tres indicadores señalados son adecuados para llevar a cabo la valoración.



Como puede verse, un pequeño exceso en el volumen de disolución necesario para la neutralización cambia bruscamente el pH de la disolución. Por ello a pesar de que el punto de equivalencia es a pH = 7 puede utilizarse cualquier indicador que vire en el intervalo 4 - 10, sin cometer error apreciable en la valoración. Pueden servir la fenolftaleína, el rojo de metilo o el naranja de metilo.

Curva de Valoración de un ácido débil (25 cc CH₃COOH 0,1 N) con una base fuerte (NaOH 0,1 N).

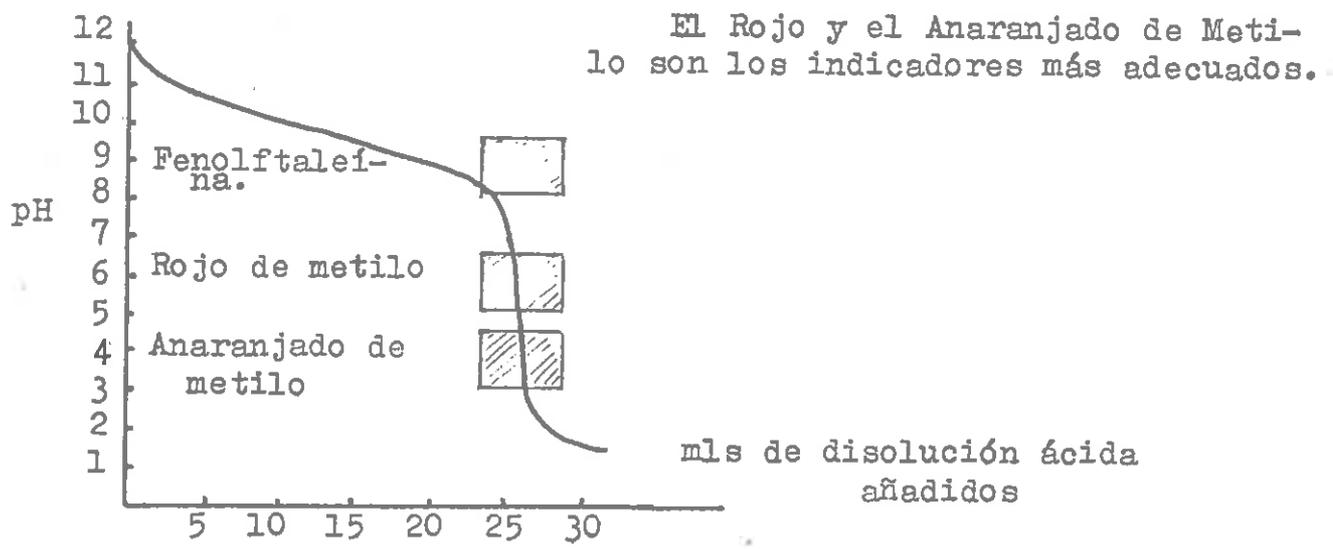


El indicador más adecuado es la fenolftaleína.

En este caso, en el punto de equivalencia se ha formado

una sal de ácido débil y base fuerte que sufre hidrólisis por lo que el pH final no será 7, sino mayor. Como consecuencia, hay que utilizar un indicador que vire en la zona básica. La fenolftaleína sería un indicador adecuado, mientras que el rojo de metilo y el anaranjado de metilo caen prácticamente fuera de la zona de viraje.

Curva de Valoración de una base débil (NH_4OH 0,1 N) con un ácido fuerte (HCl 0,1 N).-



Es un caso similar al anterior, pero aquí en el punto de equivalencia se tendrá un pH ácido, puesto que, como ya se sabe, la hidrólisis de una sal de base débil y ácido fuerte da lugar a soluciones de carácter ácido.

Deberá utilizarse por lo tanto un indicador que vire en la zona ácida, como pueden ser el rojo de metilo y el anaranjado de metilo.

La existencia hoy en día de pH-metros, aparatos capaces de medir el pH de una solución con gran exactitud y precisión, hace que actualmente puedan llevarse a cabo volumetrías sin la presencia de indicadores. Estos, sin embargo, son aún de uso muy extendido en todos los laboratorios químicos.

PRINCIPALES INDICADORES ACIDO-BASE.-

En la tabla de la página siguiente se reúnen unos cuantos indicadores con los cuales puede cubrirse toda la escala de pH desde el 0 hasta el 14. Cada uno de ellos debe ser empleado en diferentes tipos de disoluciones, que son las que se especifican. Las llamadas que se hacen en el tipo de disolución se explican debajo del cuadro.

Principales indicadores ácido - base

N O M B R E	c o l o r		Interva- lo de vi- raje	Usado en disolución
	ácido	base		
VIOLETA DE METILO (Clorhidrato de pentametilbencilpara-rosanilina)	amarillo	azul	0,1-1,5	acuosa 0,1%
AZUL DE TIMOL (Timolsulfonftaleína)	rojo	amarillo	1,2-2,8	(a) (21,5)
TROPEOLINA OO (Difenilaminobenzeno-sulfonato sódico)	rojo	amarillo	1,3-3,0	acuosa 0,1%
AMARILLO DE METILO (Dimetilaminoazobenceno)	rojo	amarillo	2,9-4,0	(b)
NARANJA DE METILO (Dimetilaminoazobenceno sulfonato sódico)	rojo	amarillo	3,1-4,4	acuosa 0,01%
AZUL DE BROMOFENOL (Tetrabromofenolsulfonftaleína)	amarillo	azul violeta	3,0-4,6	(a) (14,9)
ROJO CONGO (Acido difenil 4-4' bis [azo-2-naftilamina-1-sulfónico])	azul violeta	rojo	3,0-5,0	(c) acuosa 0,1%
VERDE DE BROMO-CRESOL (Tetrabromocresol m-sulfonftaleína)	amarillo	azul	3,8-5,4	(a) (14,3)
ROJO DE METILO (Dimetilaminoazobenceno carboxilato sódico)	rojo	amarillo	4,2-6,3	(d)
ROJO DE CLOROFENOL (Diclorosulfonftaleína)	amarillo	rojo	4,8-6,4	(a) (23,6)
AZUL DE BROMOTIMOL (Dibromotimolsulfonftaleína)	amarillo	azul	6,0-7,6	(a) (16,0)
PARA-NITROFENOL (Para-nitrofenol)	incolore	amarillo	5,6-7,6	acuosa 0,3%
ROJO DE FENOL (Fenolsulfonftaleína)	amarillo	rojo	6,8-8,4	(a) (28,2)
METANITROFENOL (Metanitrofenol)	incolore	amarillo	6,8-8,6	acuosa 0,3%
ROJO DE CRESOL (O-cresolsulfonftaleína)	amarillo	rojo	7,2-8,8	(a) (26,2)
AZUL DE TIMOL (Timolsulfonftaleína)	amarillo	azul	8,0-9,6	(a) (21,5)
FENOLFTALEINA (Di-p-dioxifenilftalida)	incolore	rojo púrpura	8,0-9,8	(e)

Principales indicadores ácido-base (CONT.)

N O M B R E	c o l o r		Interva- lo de vi- raje	Usado en disolución
	ácido	base		
CREOLFTALEINA (Di-o-cresolftalida)	incoloro	rojo violeta	8,2-9,8	alcohólica 0,02%
TIMOLFTALEINA (Ditimolftalida)	incoloro	azul	9,3-10,5	(f)
AMARILLO DE ALIZARINA R (Acido p-nitrobenzeno azo-salicílico)	amarillo	rojo	10,0-12,1	acuosa 0,01%
NITRAMINA (2,4,6-Trinitrofenilmetilnitramina)	incoloro	rojo pardo	10,8-13,0	acuosa 0,01%
CARMIN DE INDIGO (Acido indigtín-5,5'-disulfónico)	azul	amarillo	11,6-14,0	

NOTAS.- (a): Preparar la disolución con 0,1 g del indicador triturado en un mortero con los ml de NaOH 0,1 M indicados entre paréntesis y agua hasta 250 ml.

(b): 0,1 g en 1 ml de HCl M, 800 ml de alcohol y agua hasta un litro.

(c): Purificar el producto comercial precipitándolo de su disolución acuosa mediante adición de HCl. Para obtener la sal sódica, añadir una pequeña cantidad de álcali que sea insuficiente para disolver todo el indicador y evaporar la disolución. El intervalo de viraje de este indicador es muy afectado por la fuerza iónica.

(d): 0,1 g en 300 ml de alcohol y 200 ml de agua.

(e): 0,1 g en 500 ml de alcohol y agua hasta un litro.

(f): 0,4 g en 500 ml de alcohol y agua hasta 1 litro.

Existen además algunos indicadores tales como la EOSINA, FENILFLUORONA, ACIDO CUMARICO, etc, que son fluorescentes; para efectuar valoraciones con ellos, se opera a la luz ultravioleta con un dispositivo especial.

LOS APARATOS DEL ANALISIS VOLUMETRICO.-

Los aparatos utilizados en el análisis volumétrico son principalmente las BURETAS, PIPETAS y MATRACES AFORADOS; todos ellos están graduados o aforados en litros o en mililitros.

MATRACES AFORADOS:

son usualmente matraces en forma de pera con el fondo plano o ligeramente convexo y el cuello largo y de pequeño diámetro. El cuello alargado que los caracteriza debe poseer un espacio suficientemente grande entre el ensanche y el tapón, para poder homogeneizar por inversiones sucesivas las disoluciones que se introducen en ellos. Es conveniente que el tapón sea de vidrio y ajuste a esmeril; en su defecto, pueden usarse tapones de caucho, pero nunca deben utilizarse corchos. En las paredes de todos los matraces aforados se hace constar de manera indeleble, además de su capacidad, la temperatura a que deben ser utilizados.

Se usan principalmente para la preparación de disoluciones valoradas o de concentración conocida.

PIPETAS:

son instrumentos usados comúnmente para dejar verter un volumen definido de líquido. Las hay de dos clases principales: pipetas aforadas y pipetas graduadas. Las pipetas aforadas son largos tubos de vidrio con un ensanchamiento en su parte central y la parte inferior terminada en forma aguda y con un orificio estrecho. Hacia la parte superior y por encima del ensanchamiento central se encuentra la marca o aforo, que indica el nivel que tiene que alcanzar el líquido para que al vaciar la pipeta salga el volumen igual a la capacidad asignada a ella.

Las pipetas graduadas son tubos de vidrio de sección uniforme en casi toda su longitud, que terminan también en punta fina y que tienen una graduación que divide su volumen total en ml y en décimas o centésimas de ml según la capacidad de las mismas.

Al usar las pipetas nunca se deben de sacudir éstas y mucho menos soplar para que salgan las últimas porciones de líquido que quedan en su interior; el aforo de las mismas ya está efectuado teniendo en cuenta esta pequeña cantidad de líquido, que no forma parte del volumen total o parcial grabado en la pipeta.

BURETAS:

son los instrumentos de medida más manejados en el análisis volumétrico. Por lo común se utilizan para medir el volumen de disolución valorada necesario para reaccionar con un peso o volumen dado del problema.

Una bureta es un tubo de vidrio de diámetro relativamente grande y sección circular, que en su mayor parte es de diáme-

tro uniforme y puede contener un volumen de 50 cc graduado en cc y décimas de cc. Menos frecuente es el uso de buretas de otras capacidades como 25 y 100 ml. Hay aún otras buretas, de capacidades muy inferiores a las citadas y que se emplean en las técnicas de microanálisis.

La parte inferior de las buretas está provista de una llave de vidrio esmerilado o termina en un estrechamiento al que se puede adaptar una goma de unos 5 cm de longitud que se cierra en su parte media con ayuda de una pinza de presión o con una perla de vidrio. Modernamente, casi todas las buretas se fabrican con llaves de "teflón", que no necesitan engrase. Las de tubo de goma presentan el inconveniente de que pueden quedar burbujas de aire que al pasar inadvertidas, pueden ser causa de errores; por otra parte, no pueden ser utilizadas con disoluciones que ataquen a la goma, como por ejemplo ocurre con las de permanganato. En buretas que se utilicen continuamente para el manejo de álcalis, deben de preferirse las llaves de plástico, porque los esmerilados de vidrio llegan a soldarse al contacto con los álcalis.

Las buretas con llave están construidas de modo que ésta se maneja con la mano izquierda, quedando la derecha libre para agitar el matraz en el cual se lleva a cabo la valoración.

RECIPIENTES DE VALORACION:

Las disoluciones a valorar suelen contenerse en matraces erlenmeyer o vasos, preferentemente de boca ancha los primeros y de forma alta los segundos. Para la valoración de disoluciones fuertemente coloreadas o que se separan en dos fases, se pueden utilizar erlenmeyers con una tubuladura lateral que permite observar capas más delgadas de la disolución, donde se apreciará mejor cualquier cambio de coloración.

Las valoraciones deben de efectuarse con buena luz, de preferencia indirecta.

El color de las disoluciones debe de observarse de preferencia contra un fondo blanco, que lo más conveniente es que sea una placa de porcelana o en su defecto un papel satinado.

Es muy importante la incorporación precisa del reactivo y la homogeneización de la mezcla de forma continua, por lo que en ocasiones se utilizan agitadores magnéticos, si bien suele bastar una rotación manual continua del recipiente de valoración.

En la determinación de puntos de equivalencia difíciles o cuando no se tiene experiencia del color del verdadero punto final, es conveniente realizar la valoración contra una disolución de comparación o "prueba en blanco", que es una disolución de la misma composición y condiciones que la que ha de obtenerse en el punto de equivalencia.

PRÁCTICAS DE VOLUMETRIA

1.- PERMANGANOMETRIA.-

Desarrollo de la Práctica:

- a) Preparación de la disolución de Permanganato de Potasio.
- b) Valoración con Oxalato Sódico.
- c) Determinación de Peróxido de Hidrógeno.

1. a) PREPARACION DE LA DISOLUCION DE PERMANGANATO DE POTASIO.-

Pesar sobre un vidrio de reloj unos 3,2 g de permanganato de potasio reactivo, por cada litro de disolución que se desee preparar; pasarlos a un vaso de capacidad suficiente y añadir un litro de agua destilada. El permanganato potásico aunque es soluble, lo es de manera lenta, por lo que para acelerar su disolución suele resultar más conveniente colocarlo en un pequeño vaso e irle añadiendo el agua en pequeñas porciones, agitando fuertemente con una varilla de vidrio e ir decantando las sucesivas porciones hasta conseguir la disolución total. Cubrir el vaso con un vidrio de reloj, calentar a ebullición y mantener ésta de una manera suave durante media hora. Dejar enfriar luego a temperatura ambiente, sin quitar el vidrio y preferiblemente durante la noche.

Cuando la disolución esté a temperatura ambiente, separar el MnO_2 que habrá precipitado, por filtración (preferiblemente a través de un filtro de porcelana porosa). Recojer la disolución en un frasco de color topacio y con tapón de vidrio ya que el permanganato reacciona y descompone al caucho. Evitar asimismo exponer el producto a la luz solar.

La disolución preparada tendrá una concentración aproximada 0,1 M.

1. b) VALORACION CON OXALATO SODICO.-

Vamos ahora a valorar exactamente la disolución de permanganato preparada con anterioridad. En la etiqueta del frasco que la guarda se habrá puesto la fecha de fabricación, la molaridad aproximada (0,1 M) y el factor ($F =$) éste último dato es el que obtendremos ahora. Para ello tomamos una sustancia que es Patrón Primario, el Oxalato Sódico ($Na_2C_2O_4$) y haremos la valoración en medio ácido.

La reacción que va a tener lugar podemos representarla por:



que nos indica que 2 moles de permanganato reaccionan con 5 moles de oxalato.

Cabe decir que la reacción de estos dos aniones (Permanganato y Oxalato) no es sencilla y que sólo da resultados correctos cuando se opera en ciertas condiciones. Al añadir el permanganato a una disolución caliente de oxalato de sodio acidulada con sulfúrico, observaremos como las primeras gotas que caen comunican color violeta a la disolución, tardando algún tiempo en volverse ésta de color ligeramente amarillo, decolorándose finalmente.

Por todo ello, deberemos extremar las precauciones de nuestro procedimiento operatorio, que, en síntesis, va a ser:

Secar el oxalato durante dos horas a 105°C, dejar enfriar y pesar exactamente unos 0,3 g anotando la cantidad exacta pesada. Pasarlos a un vaso de precipitados de 600 ml; añadir 250 ml de ácido sulfúrico diluido (1:19) hervidos previamente durante 10-15 minutos y dejados enfriar a 27 ± 3°C, y agitar hasta completa disolución del oxalato.

Calculamos ahora poco más o menos el volumen de permanganato que será preciso utilizar, dado el peso de oxalato que se haya tomado y mediante el cálculo:

(Suponiendo que se hayan pesado exactamente 0,3 g de Oxalato)

$$\frac{0,3 \text{ g}}{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \frac{0,3 \text{ g}}{133,9995 \text{ g/mol}} = 0,0022388 \text{ mols Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

Como, según la reacción vista arriba, 2 moles de permanganato reaccionan con 5 de oxalato y suponiendo que la concentración del permanganato problema es de 0,1 M, tenemos:

$$0,0022388 \text{ mols Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \frac{2 \text{ mols KMnO}_4}{5 \text{ mols Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times \frac{1000 \text{ cc solución}}{0,1 \text{ mols KMnO}_4} =$$

= 8,95 cc solución de permanganato

que es lo que, aproximadamente, vamos a consumir.

Se toma ahora un 90% de lo obtenido en éste cálculo y se añade rápidamente a la disolución de oxalato. No es preciso indicar que el permanganato debe caer de la bureta previamente enrasada.

La cantidad a añadir (a una velocidad aproximada de 30 ml por minuto) será pues:

$$8,95 \text{ cc} \times \frac{90}{100} = 8,0 \text{ cc.}$$

La disolución debe agitarse lentamente mientras se practica la adición de permanganato.

Se calienta ahora la mezcla del vaso hasta 55-60°C (puede usarse como agitador un termómetro) y se sigue valorando hasta persistencia del color rosa durante unos 30 segundos.

Si se han consumido por ejemplo 9,10 cc de solución de permanganato, podré decir:

$$0,0022388 \text{ mols Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times \frac{2 \text{ mols K MnO}_4}{5 \text{ mols Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0,0008955 \text{ mols KMnO}_4$$

que son los que he necesitado para neutralizar el oxalato presente y que estaban contenidos en los 9,10 cc de disolución gastados, luego:

$$\frac{0,0008955 \text{ mols K MnO}_4}{9,10 \text{ cc disolución}} \times 1000 \text{ cc disolución} = \underline{0,0984 \text{ M}}$$

De donde el factor (F) ha de ser igual a 0,984 ya que en cualquier caso debe cumplirse que :

$$M \text{ supuesta} \times \text{Factor} = M \text{ real}$$

$$0,1 \times 0,984 = 0,0984 \text{ M}$$

Por lo que ya podemos poner en la etiqueta del Permanganato el dato $F=0,984$ y posteriormente la fecha de realización de la valoración.

1. c) DETERMINACION DE PEROXIDO DE HIDROGENO.--

El peróxido de hidrógeno (agua oxigenada) reacciona con el permanganato en disolución ácida, con reducción de éste y desprendimiento de oxígeno, según la ecuación:



reacción ésta que sirve para la determinación volumétrica del agua oxigenada.

Para esta volumetría necesitaremos Acido sulfúrico diluido (1:5) y la disolución de permanganato que ya tenemos exactamente valorada de la práctica anterior.

Se toman 25 ml de la disolución de peróxido de hidrógeno a valorar y se llevan a un matraz aforado de 250 ml, diluyendo hasta enrase con agua destilada. Con una pipeta, se pasan 25 ml de esta disolución a un erlenmeyer de 400 ml, se diluyen con 200 ml de agua y se añaden 20 ml del ácido sulfúrico diluido.

Se valora ahora el peróxido de hidrógeno con la disolución de permanganato hasta coloración rosa permanente.

Habida cuenta de que según la ecuación vista, 2 moles de permanganato reaccionan con 5 moles de agua oxigenada, los cálculos para determinar la molaridad del agua oxigenada serán:

(Supongamos que hemos gastado 20,0 ml de solución de permanganato cuya molaridad sabemos que es 0,0984)

$$20 \text{ cc solución } \text{KMnO}_4 \times \frac{0,0984 \text{ mols } \text{KMnO}_4}{1000 \text{ cc solución } \text{KMnO}_4} = 0,001968 \text{ mols de } \text{KMnO}_4$$

$$0,001968 \text{ mols } \text{KMnO}_4 \times \frac{5 \text{ mols } \text{H}_2\text{O}_2}{2 \text{ mols } \text{KMnO}_4} = 0,00492 \text{ mols } \text{H}_2\text{O}_2$$

y estos mols estaban contenidos en 25 cc de la primera disolución de agua oxigenada que hemos hecho, por lo que en los 250 ml de disolución que obtuvimos habían:

$$\frac{0,00492 \text{ mols } \text{H}_2\text{O}_2}{25 \text{ cc solución}} \times 250 \text{ cc solución} = 0,0492 \text{ mols } \text{H}_2\text{O}_2$$

que eran los que teníamos en la muestra inicial de 25 ml. Luego la molaridad del agua oxigenada problema será:

$$\frac{0,0492 \text{ mols } \text{H}_2\text{O}_2}{25 \text{ ml disolución}} \times 1000 \text{ ml disolución} = \underline{1,968 \text{ M}}$$

NOTA.- Es más frecuente expresar la concentración del peróxido de hidrógeno en "volúmenes". Una disolución de peróxido de hidrógeno de "100 volúmenes" es aquella que al descomponerse por el calor según la ecuación



suministra 100 veces su volumen de oxígeno medido a 0°C y 760 mm de presión.

Un cálculo adicional sería la determinación de la concentración del agua oxigenada problema en "volúmenes", a lo que puede llegarse fácilmente a partir del dato obtenido.

=====

2.- ALCALIMETRIA.-

Se trata de determinar la concentración exacta de una disolución de NaOH de concentración aproximada 0,1 M. En otras palabras, se trata de preparar una disolución patrón de hidróxido sódico.

Procedimiento: Por pesada (aproximadamente 4 g) de NaOH sólido puro, se prepara una disolución aproximadamente 0,1 M, disolviéndolo en agua pura, en un matraz aforado de 1000 cc.

De esta disolución se toman 25 cc, medidos exactamente (con una pipeta o con una bureta), y se valoran con una disolución patrón 0,1 M de ácido clorhídrico, preparada de antemano.

Para realizar la valoración, puede emplearse cualquier indicador (anaranjado de metilo, tornasol, fenolftaleína, etc.) La disolución de NaOH se pone en un matraz erlenmeyer limpio, de unos 250 cc, y la de HCl patrón en una bureta limpia y enjuagada con unos centímetros cúbicos de la misma disolución de clorhídrico. Se engrasa la bureta y se empieza a verter el HCl sobre la sosa.

Los primeros 20 cc se pueden verter más o menos rápidamente, pero después conviene añadir el HCl gota a gota y agitando con la mano suavemente el erlenmeyer (para que se mezclen bien ambas soluciones) hasta que aparezca el cambio de color del indicador. Este cambio se apreciará mejor sobre fondo blanco, por ejemplo, de papel de filtro.

Se anotan los centímetros cúbicos de HCl patrón gastados y se calcula la verdadera molaridad de la disolución problema.

Cálculos.-

son muy sencillos. Basta con conocer la ecuación correspondiente al proceso químico que tiene lugar:



es decir que un mol de HCl reacciona exactamente con un mol de NaOH, por lo que, si se han consumido por ejemplo "b" ml de solución patrón de HCl, tendremos:

$$a \text{ cc solución HCl} \times \frac{0,1 \text{ mols HCl}}{1000 \text{ cc disolución HCl}} \times \frac{1 \text{ mol NaOH}}{1 \text{ mol HCl}} = X \text{ mols NaOH}$$

éstos son los mols de NaOH presentes en la muestra, por lo que:

$$\frac{X \text{ mols NaOH}}{25 \text{ cc disolución problema}} \times 1000 \text{ cc disolución} = \underline{\text{MOLARIDAD}}$$

3.- ACIDIMETRIA.-

Se trata de determinar la concentración desconocida de una disolución de HCl que se habrá preparado anteriormente en el laboratorio.

Procedimiento: Es análogo al anteriormente descrito para la alcalimetría, sólo que ahora se toman 25 cc de la disolución problema de HCl y son los que se ponen en el matraz erlenmeyer. En cambio en la bureta se pone la disolución patrón de NaOH preparada anteriormente.

Ahora hay que tener cuidado de ir añadiendo muy despacio, desde el principio, la disolución de NaOH, hasta observar el cambio de color del indicador. Es conveniente repetir la valoración, por lo menos una vez, para apreciar con más precisión el punto de equivalencia.

Se anotan los centímetros cúbicos de NaOH patrón gastados y se calcula la concentración de la disolución de HCl por un procedimiento idéntico al anterior.

4.- VOLUMETRIA ACIDO - BASE.-

Se ha de valorar una solución de Hidróxido de Bario (agua de Barita) de concentración desconocida.

Procedimiento: Se mide un volumen determinado de la misma (por ejemplo 25 ml) y se introduce en un erlenmeyer o vaso de precipitados junto con unas gotas de solución de fenolftaleína.

Mediante una bureta, se adicionan lentamente y con agitación continua cantidades crecientes de una solución de HCl de concentración 0,1 N. Cuando el color rosa de la disolución tiende a volverse muy tenue, se para la adición de HCl y se anota la cantidad gastada de HCl. (Sea ésta por ejemplo 35,6 ml)

Cálculo:

equivalentes de $Ba(OH)_2$ = equivalentes de HCl gastados

$$\text{equivalentes de HCl} = 35,6 \text{ ml} \times \frac{1 \text{ litro}}{1000 \text{ ml}} \times \frac{0,1 \text{ equival.}}{1 \text{ litro}} =$$
$$= 0,00356 \text{ equivalentes.}$$

Por lo tanto 0,0356 equivalentes de $Ba(OH)_2$ se encuentran disueltos en los 25 ml.

La concentración desconocida será:

$$\frac{0,00356 \text{ equiv. Ba(OH)}_2}{25 \text{ ml}} \times \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ litro}} = \underline{0,142 \text{ N}}$$

El cálculo puede hacerse de la misma manera tomando como base las molaridades y no las normalidades. El alumno deberá realizarlo sobre los datos obtenidos experimentalmente y dar la solución de las dos formas.

=====



BIBLIOGRAFIA

- QUIMICA.- Jesús Morcillo Rubio- Manuel Fernandez Gonzalez
Ediciones ANAYA S.A. Madrid . 1982
- QUIMICA COU -78.- A Martínez Lorenzo-J.Couselo Esperón-T.Gonzalez Martínez-R. Lomillo Gallo-A. Carpintero del Reguero.
Editorial BRUÑO Madrid . 2ª edición 1978.
- QUIMICA Curso de Orientación Universitaria.- J. Guillén Barona- S. Julia Arechaga- J. Masana Marin- A. Pascual Vallejo.
Editorial MAGISTERIO ESPAÑOL S.A. Coslada (Madrid)
1978
- TRATADO DE QUIMICA ANALITICA CUALITATIVA.- Francisco Bermejo Martínez.
Imprenta del Seminario Conciliar Santiago de Compostela 2ª edición: 1963
- PRACTICAS DE QUIMICA.- Saturnino Valle Fernandez.
Editorial BRUÑO Madrid . 1973

=====