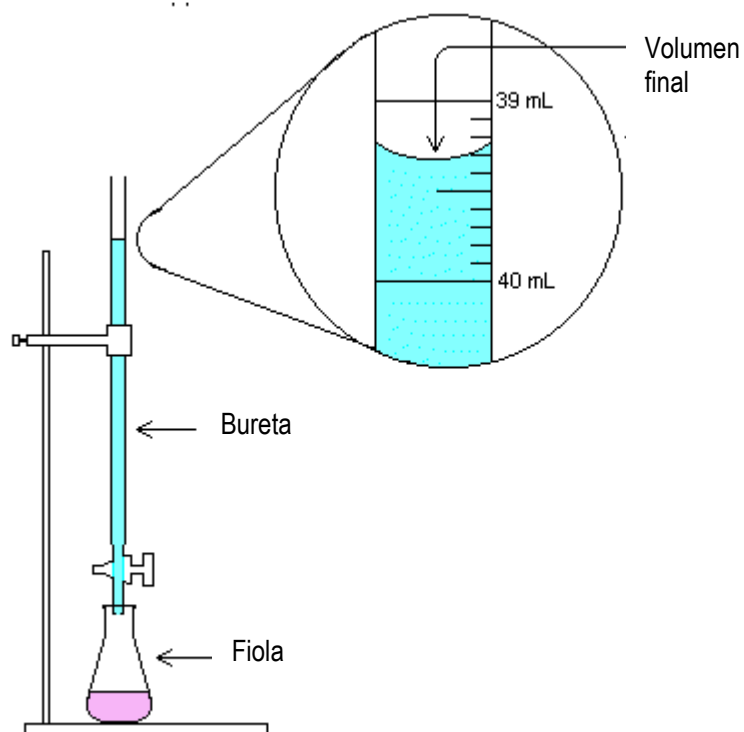


CAPÍTULO 6 VOLUMETRÍA



CONTENIDO.

- Volumetría Acido – Base
- Volumetría de Precipitación
- Volumetría de formación de iones complejos
- Volumetría Redox

INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presentan algunos métodos de análisis volumétrico que se utilizan en el laboratorio de Química Analítica. La teoría que sustenta la experimentación, se estudió en el capítulo de Equilibrio Químico y Equilibrio Iónico.

CAPÍTULO 6 VOLUMETRÍA

Los métodos volumétricos de análisis se basan en la medida de volumen de un reactivo de concentración conocida que es consumido por el analito. Básicamente los métodos tienen en común que son valoraciones basadas en diferentes tipos de reacción química:

- Acido-base
- Precipitación
- Formación de iones complejos
- Oxido-reducción

VALORACIONES O TITULACIONES

Las titulaciones o valoraciones: se llevan a cabo añadiendo lentamente, desde una bureta una solución, para que reaccione con otra solución colocada en una fiola; se conoce la concentración de una de las soluciones, y se busca determinar la concentración de la otra solución. La ubicación de los reactivos dependerá de la decisión del analista.

Poner "título" a una solución significa determinar su concentración y reportarla en la etiqueta del recipiente donde se va a almacenar. En ocasiones se acostumbra poner "el título" en relación al analito, ejemplo: solución de NaOH 1 ml equivale a 0,100 milimol de HCl en lugar de indicar 0,100 mol/L

Las soluciones estándar o soluciones patrón son soluciones de concentración conocida, utilizadas en análisis volumétrico.

ESTÁNDAR PRIMARIO

Estándar primario es un compuesto de alta pureza que sirve como material de referencia en los métodos volumétricos de titulación. Esta sustancia debe cumplir con una serie de requerimientos:

1. Alta pureza (más de 99 %)
2. Debe ser estable al aire
3. Ausencia de agua de hidratación para evitar variaciones con los cambios de humedad el ambiente
4. Fácilmente obtenible a costo moderado
5. Razonable solubilidad en el medio de titulación
6. Masa molar relativamente alta para minimizar los errores asociados con su pesada: si la masa molar es alta, se necesitará mayor masa para obtener la cantidad necesaria en moles.

SOLUCIÓN ESTÁNDAR O SOLUCIÓN PATRÓN

Es una solución que se prepara para utilizarla como patrón en métodos volumétricos. Las propiedades deseables en una solución patrón son las siguientes:

1. Suficientemente estable en el tiempo para determinar su concentración una vez (no se necesita determinar nuevamente su concentración cada vez que se utilice)
2. Reacción rápida con el analito
3. Reacción más o menos completa para alcanzar el punto final
4. Reacción con el analito por medio de una reacción selectiva que pueda ser descrita por una ecuación química balanceada.

Ejemplo de soluciones patrón estables: ácido clorhídrico

Ejemplo de soluciones patrón NO ESTABLES: permanganato de potasio, hidróxido de sodio

Las soluciones estándar se pueden preparar por:

1. Pesada directa de un patrón primario y dilución a un volumen conocido en un balón volumétrico. En este caso se denomina solución patrón primario, como es el caso de la solución de ftalato ácido de potasio.
2. Cuando no se dispone de un patrón primario, se prepara esta solución y luego se estandariza contra un estándar primario. En este caso se le denomina solución patrón secundario, como es el caso de una solución de ácido clorhídrico.

INSTRUMENTOS NECESARIOS PARA UN ANÁLISIS VOLUMÉTRICO

- 1) Pipetas volumétricas
- 2) Buretas
- 3) Fiolas
- 4) Balones aforados

Pipetas volumétricas: están diseñadas para transferir exactamente un volumen de una muestra. Tienen un marca que permite medir el volumen exactamente.



Figura 21 Pipeta volumétrica

Buretas: material diseñado para dejar salir cantidades variables de líquido.

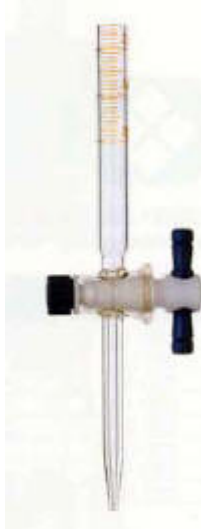


Figura 22 Bureta

Fiolas: material diseñado para contener soluciones mientras se realiza un análisis.

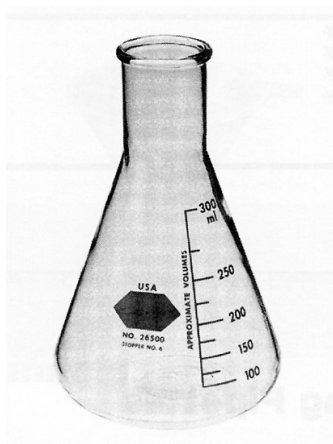


Figura 23 Fiola

Balones aforados: diseñados para preparar soluciones pues permite medir un único volumen de solución.



Fuente www.rickly.com/sai/erlenmeyer.htm

Figura 24 Balones volumétricos

MÉTODOS DE ANÁLISIS VOLUMÉTRICOS

VALORACIONES ACIDO-BASE.

Método analítico para determinar la concentración de un ácido o de una base mediante titulación contra una solución de concentración conocida. La determinación de la concentración de una muestra de vinagre comercial, es una aplicación de este tipo de análisis.

VALORACIONES DE PRECIPITACIÓN

Los métodos argentométricos consisten en determinaciones con solución patrón de nitrato de plata. Mohr, Volhard y Fajans son tres procedimientos para determinación de la concentración de haluros en solución acuosa.

El Método de Mohr utiliza indicadores de precipitación. El Método de Volhard es una valoración por retroceso donde se utiliza un indicador que forma un ion complejo: sulfato férrico amónico, que reacciona con exceso de sulfocianuro de potasio para formar un ion complejo de color rojo sangre. Se recomienda utilizar nitrobencono o alcohol amílico para recubrir el precipitado y aislarlo de los iones en solución para evitar redisolución del precipitado.

El Método de Fajans utiliza indicadores de adsorción. Se usa fluoresceína que se adhiere al precipitado y lo colorea de rosado. El color se ve en el fondo de la fiola.

VALORACIONES DE FORMACIÓN DE IONES COMPLEJOS

Se basan en la propiedad que tienen ciertos iones metálicos de formar quelatos en solución acuosa. Se utilizan en las industrias para determinar la dureza del agua.

Los reactivos formadores de complejos son ampliamente utilizados para titular cationes. Los reactivos más útiles son compuestos orgánicos con varios grupos donadores de electrones que forman enlaces covalentes múltiples con iones metálicos.

Un ligando es un ion o molécula que forma un enlace covalente con un catión por la donación de un par de electrones que luego son compartidos por el ligando y el catión. Un quelato es un complejo cíclico formado cuando un catión es enlazado con dos o más grupos donadores contenidos en un mismo ligando. El número de coordinación de un catión es el número de enlaces covalentes que tiende a formar con una especie donadora de electrones.

El EDTA: Ácido Etilendiamino tetraacético o ácido etilendinitrilo tetraacético tiene seis grupos donadores de electrones: los cuatro grupos ácidos y los dos nitrógenos. Es un ligando hexadentado. El EDTA es un estándar primario, pero tiene la desventaja de ser poco soluble en agua, por eso se prefiere utilizar la sal disódica que sí es soluble. Se combina con los iones metálicos en proporción 1:1 sin importar la carga del catión.

Se puede titular una amplia gama de cationes con EDTA, con sólo variar el pH del medio titulante. Se usa como indicador negro de eriocromo T en las titulaciones de muchos cationes. El pH debe estar por encima de 7. El indicador se acompleja con el catión dando un complejo rojo. Al llegar al punto final se consume todo el metal, con lo que queda libre el complejo negro de eriocromo T de color azul.

El EDTA se usa en medicina para eliminar metales pesados del organismo humano.

La dureza del agua se debe a la presencia de sales de calcio y/o magnesio, principalmente carbonatos, y sulfatos (en menor grado). El agua dura disuelve el jabón con dificultad (es difícil enjuagar las cosas enjabonadas). El problema principal que ocasiona es el depósito de sales poco solubles, en el interior de las tuberías (sobre todo en las de agua caliente). El agua de Cabudare es muy dura.

VALORACIONES DE OXIDO-REDUCCIÓN.

Existe toda una gama de métodos de análisis basados en diferentes reacciones redox. Entre ellos destacan las permanganometrías, dicromatometrías, yodometrías, entre otros.

Permanganometría

- 1 El permanganato de potasio NO ES patrón primario. Se prepara con agua destilada y hervida, se debe filtrar para eliminar el dióxido de manganeso formado, usando lana de vidrio. No se puede usar papel de filtro pues el permanganato reacciona con la materia orgánica del papel.
- 2 Indicador: el exceso de permanganato hace que la solución cambie a rosado, por lo cual no se necesita añadir otro indicador.
- 3 Es un oxidante fuerte, se usa en Química Orgánica para detectar materia orgánica que pueda oxidarse.
- 4 Titulación en medio fuertemente ácido. Se debe usar ácido sulfúrico, ya que el clorhídrico reacciona oxidándose a Cloro gas o a hipoclorito.

- 5 El punto final no es permanente ya que el exceso de permanganato reacciona con el ion manganeso (II) de la solución y con agua, para dar dióxido de manganeso y protones.

Dicromatometría:

1. El dicromato de potasio es un Patrón Primario.
2. Se usa principalmente para determinar la concentración de hierro (II) en medio ácido.
3. Indicador: Se usa difenilamina

Yodometría

1. Es una titulación indirecta, ya que se produce yodo (I_2) que luego es titulado con tiosulfato de sodio.
2. El tiosulfato de sodio se usa como patrón primario, aunque se descompone y debe utilizarse recién preparado (el mismo día).
3. La Titulación es indirecta: Se añade exceso de KI para que el analito reaccione y produzca yodo libre, el cual es titulado posteriormente con tiosulfato de sodio.
4. Indicador: Se usa almidón como indicador. Se debe añadir cerca del punto final, pues si se añade al principio de la titulación, el almidón puede atrapar parte del yodo que no será liberado, dando errores. La solución de almidón debe prepararse el mismo día que se va a utilizar. Se recomienda utilizar "almidón soluble", o en su defecto, se puede utilizar almidón comercial, pero debe hervirse durante su preparación. .
5. Debido a que el yodo libre puede sublimarse, hay que tener cuidado de no perder el yodo formado. Se usan fioles de yodo.

PROBLEMAS PROPUESTOS

1.- La "Ley" de un objeto de plata es una unidad de concentración que representa la masa (g) de plata presente en mil gramos de muestra.

Para analizar una pieza de plata de 6,250 g, se disolvió en ácido nítrico y se llevó a un volumen de 100 mL. Se tomó una alícuota de 20 mL de la solución y se tituló la plata con tiocianato de potasio (sulfocianuro de potasio, método de Volhard) 0,00100 N, gastándose 9,65 mL.

Determine la "Ley" de la pieza de plata analizada.

2.- Se considera "blanda" una muestra de agua que tenga menos de 120 ppm de carbonato de calcio, el agua será "moderadamente dura" si tiene entre 120 y 350 ppm y será "muy dura" si tiene más de 350 ppm.

Para determinar la dureza total de una muestra de agua se preparó una solución de EDTA disolviendo 1,0000 g de $Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot 2 H_2O$ (sal de sodio del EDTA, dihidratada) en agua y llevando a un volumen de 500 mL en un balón aforado.

Se tomaron tres alícuotas de 100 mL de la muestra de agua y se titularon con la solución de EDTA usando negro de eriocromo T como indicador. Los volúmenes gastados de EDTA fueron 35,00 mL; 34,90 mL y 34,75 mL.

- a) Determine la dureza total (reporte el promedio y la desviación estándar)
- b) ¿Cómo clasificaría usted esta agua: dura, muy dura o blanda? Justifique su respuesta.

3.- El proceso de “galvanizado” consiste en recubrir las piezas de hierro con una capa de cinc, para proteger al hierro de la oxidación.

En una empresa galvanizadora se desea analizar una pieza de hierro galvanizado que pesa 0,3818 g, para lo cual se disuelve en ácido sulfúrico; posteriormente se lleva todo el hierro a hierro (II) para poderlo valorar con una solución de $K_2Cr_2O_7$ 0,01667 mol/L. Se gastaron 22,00 mL para alcanzar el punto final. La reacción que ocurre es:



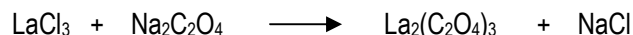
- a) Determine la normalidad del dicromato de potasio
- b) Si se considera que la pieza original sólo contenía hierro y cinc, determine el % de cinc y de hierro en la muestra original.

4.- Una industria requiere preparar un catalizador a base de lantano. Para ello dispone de “arenas de monacita” un material rico en lantano. Para determinar el % de lantano en la muestra se realiza el siguiente análisis:

Se toma una muestra de 0,1000 g de “arenas de monacita” y se disuelve completamente, obteniéndose una solución de $LaCl_3$ (cloruro de lantano).

Se añade una solución de oxalato de sodio para precipitar todo el lantano como oxalato de lantano $La_2(C_2O_4)_3$. El precipitado se disolvió en ácido sulfúrico hasta completar 50,00 mL de solución. Esta solución se tituló con $KMnO_4$ 0,00600 mol/L, gastándose 18,05 mL.

Las ecuaciones no balanceadas de las reacciones que ocurren son:



- a) Determine la normalidad de la solución de permanganato de potasio
- b) Determine el porcentaje de lantano en la muestra original. (Masa atómica del lantano: 138,91 g/mol)

5.- Determine el % de bromo y de materia inerte en una muestra que pesa 1,6000 g y contiene bromuro de calcio y materia inerte. La muestra se disuelve en agua, se le agregan 52,00 mL de nitrato de plata 0,2000 mol/L y el exceso de plata requiere 4,00 ml de $KSCN$ 0,1000 mol/L para la precipitación del $AgSCN$.

6.- Se prepara una solución de EDTA cuya concentración se expresa como: 1 mL equivale a 10,00 mL de $MgCl_2$ de concentración 0,300 g/L.

El EDTA se utiliza para titular 100 mL de una muestra de agua, gastándose 8,60 mL de EDTA. Determine la dureza de la muestra de agua y exprésela como ppm de $CaCO_3$

7.- Se prepara una solución disolviendo 25,00 g de $K_2Cr_2O_7$ en agua hasta obtener 1,0000 L de solución. ¿Que volumen de esta solución reaccionará exactamente con 3,402 g de $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$?



- Determine la normalidad (como agente redox) de la solución de dicromato de potasio
- Determine la normalidad (como sal) de la solución de dicromato de potasio

8.- El ácido acetilsalicílico ($HC_9H_7O_4$) es un ácido monoprótico, conocido mundialmente como aspirina. En un experimento se desea determinar el % de ácido acetilsalicílico en una tableta de aspirina. Para ello se toma una tableta, se muele y se disuelve en agua; la solución obtenida se titula con NaOH usando fenolftaleína como indicador. Se realiza el análisis por triplicado obteniéndose los siguientes resultados:

Muestra	Volumen de NaOH 0,1470 mol/L usado para titular.
1	12,25 mL
2	12,05 mL
3	12,30 mL

Determine la composición de la tableta y repórtela como mg de ácido acetilsalicílico por tableta.

9.- Para el análisis de una muestra impura de ácido oxálico ($H_2C_2O_4$), que pesa 10,000 g, se disolvió la muestra y se llevó a un volumen de 500,0 mL. De esta solución se titularon alícuotas de 25,00 mL, con hidróxido de sodio 0,01500 mol/L, gastándose 20,50 mL de la base para alcanzar el punto de equivalencia. Determine la pureza de la muestra de ácido oxálico.

10.- Se toman 20,00 ml de una suspensión de leche de magnesia (hidróxido de magnesio) y se titulan con 24,00 mL de ácido clorhídrico. 25,00 mL del ácido equivalen a 32,00 mL de hidróxido de sodio 0,08500 mol/L. Determine la concentración de la leche de magnesia en g/L.

13.- Para analizar una muestra de cloro comercial, se toman 15,00 mL y se diluyen hasta 250 mL. Se toman 40,00 mL de la solución preparada y se tratan con exceso de KI en medio ácido; el yodo liberado se titula con 32,20 mL de tiosulfato de sodio 0,1040 mol/L utilizando almidón como indicador.

Determine la concentración del cloro comercial y repórtela como %m/V de hipoclorito de sodio.

PRACTICAS DE LABORATORIO

ANÁLISIS DE UNA MUESTRA DE VINAGRE BLANCO COMERCIAL

PROCEDIMIENTO

Estandarización del hidróxido de sodio.

Seque en la estufa ftalato ácido de potasio a 110 °C durante 2 horas. Deje enfriar en un desecador. Tome tres fioles de 250 mL limpias y secas. Pese (al 0,0001 g) entre 0,3 y 0,4 g de ftalato ácido de potasio. Añada 50 mL (aproximadamente) de agua destilada y agite suavemente para disolver (evite salpicaduras). Agregue dos o tres gotas de fenolftaleína.

Cure una bureta con la solución de hidróxido de sodio y llénela con la misma solución. Asegúrese que no queden burbujas de aire en la punta de la bureta. Titule las tres soluciones de ftalato ácido de potasio hasta el punto de viraje del indicador; coloque una hoja blanca (fondo blanco) para apreciar mejor el color. Realice un ensayo en blanco.

Titulación de la solución de vinagre comercial.

Cure un beaker pequeño y una pipeta volumétrica de 25 mL con la muestra de vinagre. Tome una alícuota de 25 mL y transfírela a un balón volumétrico de 250 mL. Lleve a volumen con agua destilada, teniendo cuidado de no pasarse de la marca del aforo.

Titule tres alícuotas de 25 mL de la solución diluida de vinagre, con la solución de hidróxido de sodio. Use dos o tres gotas de fenolftaleína como indicador. Realice un ensayo en blanco.

Determinación de la densidad del vinagre comercial.

Lave muy bien un balón aforado de 50 mL y déjelo secar. Pese el balón en la balanza analítica. Llene el balón hasta el aforo con la solución de vinagre y pese de nuevo. Realice la determinación por triplicado.

Determinación de la constante de disociación del ácido acético..

Tome una alícuota de 25 mL de Ácido acético de concentración conocida, y transfírela a un balón volumétrico de 250 mL. Lleve a volumen con agua destilada, teniendo cuidado de no pasarse de la marca del aforo. Mida el pH de la solución diluida.

Cálculos

Determine la concentración de la solución de hidróxido de sodio.

Determine la concentración de ácido acético en el vinagre comercial y exprésela en mol/L

Determine la densidad del vinagre comercial

Determine la concentración del vinagre y exprésela en % m/m

Determine la constante de disociación del ácido acético

Determine el error de la K_a determinada experimentalmente

Determine el pH del punto de equivalencia de la titulación utilizando la constante de disociación calculada.

Determine el error del % m/m tomando como valor verdadero el reportado en la etiqueta del frasco de vinagre.

FORMA DE REALIZAR LOS CÁLCULOS

Determine la concentración de la solución de hidróxido de sodio.

- a) Se determina la cantidad de ftalato ácido de potasio en moles:

$$\text{mol ftalato} = \frac{\text{gramos ftalato}}{\text{Masa molar ftalato}}$$

- b) Se determinan tres concentraciones de NaOH, sabiendo que en el punto de equivalencia de cada titulación mol ftalato = mol NaOH

$$[\text{NaOH}] = \frac{\text{mol ftalato}}{\text{Volumen NaOH (L)}}$$

- c) Se determina el promedio de las tres concentraciones. Esta concentración es la que se usará en los cálculos siguientes.
- d) Se determina la desviación estándar de la concentración de NaOH.
- e) Se reporta la **concentración de NaOH ± desviación estándar**

Determine la concentración de ácido acético en el vinagre comercial y exprésela en mol/L

- a) Se determinan tres concentraciones de vinagre diluido, sabiendo que en el punto de equivalencia de cada titulación:

$$\text{mol ácido acético} = \text{mol NaOH}$$

$$[\text{Acido acético}] = \frac{[\text{NaOH}] \times \text{volumen NaOH (L)}}{\text{Volumen Acido acético (alícuota en L)}}$$

- b) Se determina el promedio de concentraciones y la desviación estándar. La concentración promedio se usará para los siguientes cálculos
- c) Se reporta **[Ácido acético diluido] ± desviación estándar**
- d) Se utiliza el factor de dilución para calcular la concentración del vinagre comercial.

$$[\text{Acido acético comercial}] = \frac{[\text{Acido acético dil.}] \times \text{Voluimen final dil.}}{\text{Volumen alícuota usada para diluir}} = \frac{[\text{Acido acético dil.}] \times 250,0 \text{ mL}}{25,00 \text{ mL}}$$

Determine la densidad del vinagre comercial

Se determinan tres densidades y se calcula el promedio.

Determine la concentración del vinagre y exprese en % m/m

- a) A partir de la concentración (promedio) del Ácido acético comercial (vinagre) en mol/L se determina el % m/V:

masa Acido acético en 1,000 L = [Acido acético comercial] x Masa molar del Acido acético

$$\% \frac{m}{V} = \frac{\text{masa Acido acético (g)}}{\text{Volumen vinagre (mL)}} \times 100$$

- b) Conociendo la densidad (promedio) de la solución, se determina la masa de 1,00 litro de solución:

masa de 1000 mL de solución = Volumen [1,000 mL] x densidad (g / mL)

$$\% \frac{m}{m} = \frac{\text{masa Acido acético (g)}}{\text{masa de vinagre (g)}} \times 100$$

Determine la constante de disociación del ácido acético

- a) Se mide el pH de la solución diluida de vinagre.
- b) A partir del pH medido, se calcula $[H^+]$. Se considera que [ion acetato] en equilibrio es igual a $[H^+]$. ($[H^+] = [Ion \text{ acetato}] = x$)
- c) Se determina la concentración de ácido acético en el equilibrio:

$$[Ácido \text{ acético}]_{eq} = [Ácido \text{ acético}]_0 - x$$

- d) A partir de la ecuación del equilibrio y de las aproximaciones necesarias se determina la K_a
- e) Se determina el error absoluto y relativo de la constante calculada experimentalmente tomando como valor real el reportado en la bibliografía.

Determine el pH del punto de equivalencia de la titulación utilizando la constante de disociación calculada.

- a) Se realiza el cálculo utilizando la concentración promedio de vinagre diluido y la concentración de NaOH promedio, considerando que se utilizaron 25,00 mL del ácido y un volumen de NaOH suficiente para alcanzar el punto de equivalencia.
El volumen final en el punto de equivalencia es = $V_{\text{ácido}} + V_{\text{base}}$
- b) Se establece el equilibrio de hidrólisis del acetato de sodio formado en el punto de equivalencia y se calcula el pH de este equilibrio.

Determine el error del % m/m tomando como valor verdadero el reportado en la etiqueta del frasco de vinagre.

Error absoluto = %m/m calculado - % m/m reportado en la etiqueta

Error relativo = error absoluto x 100 / % m/m reportado en la etiqueta

ALTERNATIVAS PARA ESTANDARIZAR EL HIDRÓXIDO DE SODIO

El hidróxido de sodio necesario para titular la solución diluida de vinagre se estandarizará contra una solución de ácido clorhídrico de concentración aproximada 0,1 mol/L. Este ácido clorhídrico deberá estandarizarse contra carbonato de sodio según el procedimiento descrito a continuación.

PREPARACION DE UNA SOLUCION DE ÁCIDO CLORHÍDRICO APROXIMADAMENTE 0,1 mol/L

- Tome un balón aforado de 1 litro y añádale agua destilada hasta la mitad de su capacidad. Tome aproximadamente 9,6 mL de ácido clorhídrico concentrado con una pipeta graduada y agréguelo CON CUIDADO al balón aforado.
- Mezcle bien con movimientos circulares
- Complete con agua destilada hasta el aforo, tape y homogenice bien, invirtiendo el balón al menos veinte veces, para asegurar una homogenización completa.
- Estandarice la solución

ESTANDARIZACIÓN DE ÁCIDO CLORHÍDRICO CON CARBONATO DE SODIO

- Seque en la estufa carbonato de sodio para garantizar que esté libre de humedad
- En una fiola limpia y completamente SECA, pese en la BALANZA ANALÍTICA, 0,1 g de carbonato de sodio. (al 0,0001 g)
- Añada aproximadamente 25 mL de agua destilada y disuelva completamente.
- Añada dos gotas de rojo de metilo y tres gotas de verde bromo cresol o utilice el indicador mezcla ya preparado
- Titule con ácido clorhídrico hasta el viraje del indicador.
- Realice un ensayo en blanco con 25 ml de agua destilada

Nota: Cada estudiante va a realizar UNA estandarización del ácido clorhídrico y le informará a los demás compañeros los valores obtenidos. De esta manera cada estudiante contará con un número de determinaciones igual al número de estudiantes de la sección, a fin de que pueda determinar promedio y desviación estándar de la concentración de ácido clorhídrico.

ESTANDARIZACIÓN DE HIDRÓXIDO DE SODIO CON ÁCIDO CLORHÍDRICO PREVIAMENTE ESTANDARIZADO

- Tome una alícuota de 10,00 mL de ácido clorhídrico y colóquela en una fiola limpia
- Añada aproximadamente 25 mL de agua destilada
- Añada dos a tres gotas de fenolftaleína
- Titule con hidróxido de sodio hasta el cambio de color del indicador.
- Repita la determinación dos veces más
- Realice un ensayo en blanco con 35 ml de agua destilada

DETERMINACIÓN DE CLORUROS: METODOS DE MOHR Y VOLHARD

Para analizar el contenido de cloruro de sodio (NaCl) en la mantequilla, es necesario inicialmente extraerlo con agua caliente y separarlo de esta forma de la grasa.

Los métodos aquí estudiados (Mohr y Volhard) dependen de la reacción de precipitación entre el ion plata y el ion cloruro para formar cloruro de plata insoluble. El reactivo nitrato de plata tiene una pureza del 99% y es usado como patrón primario.

En solución neutra, el punto final de la reacción puede ser indicado por la formación de un segundo precipitado insoluble de color rojo, como es el cromato de plata (valoración de Mohr). En solución ácida el ion cloruro es precipitado con un exceso medido de disolución patrón de iones plata y este exceso es entonces valorado por retroceso usando disolución patrón de tiocianato de potasio y sulfato férrico de amonio como indicador (Método de Volhard)

PROCEDIMIENTO

PREPARACIÓN DE LA MUESTRA DE MANTEQUILLA O MARGARINA

Preparación del extracto acuoso de la muestra:

- Pesar cerca de 3 a 5 g de muestra dentro de un vaso de precipitados de 100 mL usando una balanza analítica.
- Añadir alrededor de 20 mL de agua destilada caliente (casi a ebullición) y después que la mantequilla se funda transferir a un embudo de separación. Tapar el embudo y agitarlo bien por 1 o 2 minutos permitiendo de vez en cuando que la presión en su interior se reduzca invirtiendo el embudo y abriendo cuidadosamente la llave.

- Dejar reposar hasta que la capa de grasa se aglomere sobre la fase acuosa. Destapar el embudo y drenar (usando la llave o válvula inferior) el agua cuidadosamente dentro de un matraz aforado de 250 mL asegurándose que toda la grasa quede dentro del embudo de separación.
- Añadir otra porción de 20 mL de agua destilada caliente en el vaso de precipitados y transvasar al embudo de separación, agitar y repetir el proceso para el drenaje del extracto acuoso en el mismo matraz aforado.
- Realizar una tercera extracción.
- Enfriar el matraz que contiene los extractos acuosos. Puede enfriar externamente con agua hasta temperatura ambiente y seguidamente enrasar hasta 250 mL con agua destilada.

PREPARACIÓN DE LA MUESTRA DE QUESO

- Pesar 50 gramos de una muestra de queso blanco duro (rayado) en un vaso de precipitados. Añadir 100 mL de agua caliente y agitar fuertemente (puede usar una licuadora).
- Filtrar a través de un trozo de tela (manga para colar café) o filtro de café. Exprimir el filtro a fin de extraer casi todo el líquido. (NOTA: Esto se puede hacer en la casa y traer sólo el filtrado al laboratorio)
- Si es necesario, filtrar el líquido a través de papel de filtro de filtrado rápido.
- Transferir el filtrado a un matraz aforado 250 mL y enrasar con agua destilada.

METODO DE MOHR

- Pipetear una alícuota de 25 mL de solución de cloruros (extracto acuoso de mantequilla o de queso) en una fiola de 250 mL.
- Añadir 1 mL de solución de cromato de potasio.
- Valorar con disolución de AgNO_3 0,05 N (verificar en la etiqueta su concentración exacta) hasta la aparición de una leve coloración rojo ladrillo.
- Realizar otras dos titulaciones
- Realizar un ensayo en blanco (sin la muestra), titulado 25 mL de agua destilada, usando 1 mL de indicador.

METODO DE VOLHARD

Estandarización de la solución de tiocianato de potasio.

- Colocar la solución de tiocianato de potasio en una bureta limpia y curada. (Asegúrese de haber lavado bien la bureta luego de la valoración de Mohr)
- Pipetear 25 mL de AgNO_3 patrón 0,05 N en una fiola de 250 mL con tapa esmerilada, añadir 5 mL de HNO_3 5 N y 1 mL de indicador sulfato de hierro (III) y amonio.
- Titular con la solución de tiocianato de potasio agitando fuertemente hasta que la formación de la coloración "marrón – rojiza" permanezca al menos 30 segundos después de una prolongada agitación (punto final de la valoración).
- Repetir la valoración con otras dos alícuotas de la solución de AgNO_3 .
- Calcular la normalidad de la disolución de tiocianato de potasio

Titulación de la muestra.

- Pipetear una alícuota de 25 mL de solución de cloruros (extracto acuoso de mantequilla o de queso) en una fiola de 250 mL con tapa esmerilada, añadir 5 mL de HNO₃ 5 N y un exceso **exactamente medido** de disolución patrón de AgNO₃. (NOTA: este exceso equivale a unos 10 mL más que el volumen gastado en la titulación de Mohr). Anotar el volumen de AgNO₃ añadido.
- Añadir 2 a 3 mL de nitrobenzenu (o alcohol amílico) y 1 mL de indicador sulfato de hierro (III) y amonio. Tapar la fiola y agitar vigorosamente hasta coagular el precipitado de AgCl. (Se observa como leche cortada y el líquido se aclara)
- Destapar, enjuagar la tapa con un chorro de agua destilada de la piseta y recoger el lavado en la fiola.
- Valorar el exceso de AgNO₃ con la disolución de tiocianato de potasio estandarizada anteriormente. En las cercanías del punto final tapar la fiola y agitar fuertemente, destaparla y seguir valorando hasta que la coloración marrón – rojiza permanezca al menos 30 segundos después de agitar.

Cálculos.

METODO DE MOHR

- Determine la concentración (mol/L) de cloruro de sodio en la solución preparada (extracto de mantequilla o de queso)
- Determine la concentración de cloruro de sodio en la muestra original. Reporte el resultado como %m/m

METODO DE VOLHARD

- Determine la concentración de la solución de ticianato de potasio.
- Determine la concentración (mol/L) de cloruro de sodio en la solución preparada (extracto de mantequilla o de queso)
- Determine la concentración de cloruro de sodio en la muestra original. Reporte el resultado como %m/m

Compare los resultados obtenidos por cada método y reporte el % de error del resultado del método de Volhard con respecto al método de Mohr

FORMA DE REALIZAR LOS CALCULOS

Determine la concentración (mol/L) de cloruro de sodio en la solución preparada (extracto de mantequilla o de queso):

- A partir de la concentración y los volúmenes gastados de AgNO₃ se determina la concentración de Cl⁻ en cada alícuota.
- Se reporta la concentración de Cl⁻ :promedio ± desviación estándar

Determine la concentración de cloruro de sodio en la muestra original. Reporte el resultado como %m/m (Método de Mohr y de Volhard)

- A partir de la concentración promedio de Cl^- (mol/L) determine los moles de NaCl en 250 mL de solución (volumen del balón aforado). Estos son los moles presentes en la muestra sólida.
- Determine la masa de NaCl en la muestra y calcule el %m/m

Determine la concentración de la solución de ticianato de potasio.

- A partir de la concentración de AgNO_3 reportada en la etiqueta de la solución, determine la concentración de KSCN en cada alícuota.
- Reporte promedio \pm desviación estándar

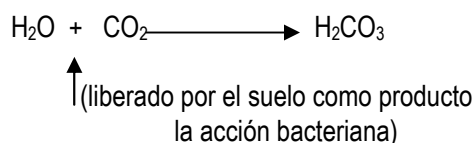
Determine la concentración (mol/L) de cloruro de sodio en la solución preparada (extracto de mantequilla o de queso)

- Determine la cantidad (en moles) de AgNO_3 añadida a la alícuota.
- Determine la cantidad de KSCN (en moles) usada para titular.
- La diferencia (moles de AgNO_3 – moles de KSCN) corresponde a moles de Cl^- en la alícuota.
- Reporte la concentración de Cl^- (promedio \pm desviación estándar)

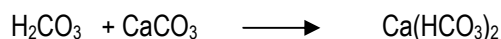
Determine el % de error del método de Volhard con respecto al método de Mohr, comparando los resultados obtenidos por cada método (%m/m de NaCl)

DETERMINACIÓN DE LA DUREZA DEL AGUA MEDIANTE TITULACIÓN CON EDTA (COMPLEXOMETRIA)

La dureza del agua viene del contacto con el suelo y las superficies rocosas. Al precipitarse en forma de lluvia disuelve gran cantidad de sólidos que luego se encuentran en las aguas naturales:



La piedra caliza, insoluble en agua pura, se disuelve en el ácido carbónico generado por el contacto del agua con los suelos:

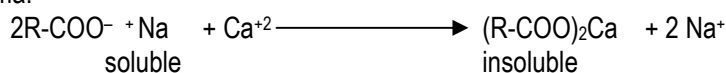


Además del calcio otros cationes polivalentes como el estroncio, el hierro(II), manganeso y cinc están presentes en el agua pero en proporciones mucho menores. El aluminio y el hierro (III) precipitan como hidróxidos insolubles en soluciones neutras o básicas.

La **dureza total** del agua se ha definido como la suma de las concentraciones de calcio y magnesio, expresadas como carbonato de calcio en miligramos por litro (ppm) de CaCO_3 .

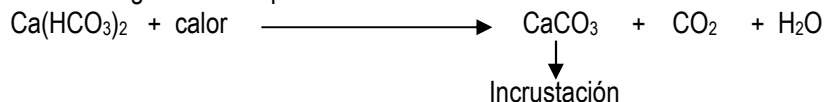
Importancia de la determinación de la dureza de agua:

- a) El calcio soluble presente en las aguas reacciona con los jabones (de lavar y de tocador) de la siguiente forma:



Como consecuencia de la formación de este complejo insoluble, en medio acuoso el consumo de detergentes y jabones de tocador se incrementa mientras que la generación de espuma (indispensable en la acción de lavado) permanece invariable respecto al medio de ausencia de dureza.

- b) La dureza del agua también provoca incrustaciones en el interior de tuberías de generadores de vapor:



La incrustación produce depósitos indeseables puesto que:

- c) Disminuye el diámetro efectivo de las tuberías por lo que las velocidades de los flujos que por allí circulan aumentan.
d) Actúan como aislantes térmicos afectando la eficiencia de los equipos domésticos (calentadores) o industriales (intercambiadores de calor).

Sin embargo, para su consumo, la presencia de dureza en el agua es esencial. La ausencia de calcio y magnesio ocasiona la deshidratación del organismo. Además la presencia de una cantidad controlada de carbonato de calcio en las tuberías protege contra los daños que puede ocasionar la corrosión (medios ácidos).

Determinación de la dureza del agua:

El método para determinar la dureza del agua consiste en la titulación con un agente quelante como lo es el EDTA. El EDTA y sus sales de sodio forman un complejo de quelato soluble al añadirse a las soluciones de algunos cationes metálicos.

PROCEDIMIENTO

Estandarización del EDTA

- Pesar (al 0,0001 g) 0,40 g de CaCO_3 en un vaso de precipitados y añadir (lentamente) 20 mL de HCl 0,5 N para disolver completamente
- Transferir cuantitativamente a un balón aforado de 250 mL y completar con agua destilada
- Tomar una alícuota de 25 mL de la solución de Calcio y transferirla a una fiola de 250 mL
- Añadir 20 mL de solución bufer de pH 10
- Añadir algunas gotas de negro de eriocromo T y agitar
- Titular con la solución de EDTA hasta cambio de color (rojo - azul)
- Repetir la valoración con otras dos alícuotas de la solución de Calcio.

Determinación de dureza total

- Tomar 25 mL de la muestra de agua y transferirlos a un erlenmeyer de 250 mL
- Añadir 20 mL de solución bufer de pH 10
- Añadir algunas gotas de negro de eriocromo T y agitar
- Titular con la solución de EDTA hasta cambio de color (rojo - azul)
- Repetir la valoración con otras dos alícuotas de muestra

Determinación de dureza cálcica

- Tomar 25 mL de la muestra de agua y transferirlos a un erlenmeyer de 250 mL
- Añadir 2 mL de solución de NaOH 2 mol/L y agitar
- Añadir una pequeña porción de murexida y agitar
- Titular lentamente con EDTA agitando constantemente hasta cambio de color (rosado – morado)
- Repetir la valoración con otras dos alícuotas de muestra

CALCULOS

ESTANDARIZACION DEL EDTA:

- Determine la concentración de EDTA en mol/L. Reporte concentración promedio \pm desviación estándar

DUREZA TOTAL

- Determine la concentración de cada alícuota de agua, en mg de CaCO_3 por litro de agua. Reporte concentración (ppm) promedio \pm desviación estándar

DUREZA CALCICA

- Determine la concentración de cada alícuota de agua, en mg de CaCO_3 por litro de agua. Reporte concentración (ppm) promedio \pm desviación estándar

DUREZA MAGNESICA

- Determine la cantidad de Calcio + Magnesio (en moles) en la alícuota, a partir de la titulación para la dureza total.
- Determine la cantidad de Calcio (en moles) en la alícuota, a partir de la titulación para la dureza cálcica.
- Reste los moles (dureza total – dureza cálcica) para calcular los moles de magnesio en la alícuota.
- Determine la concentración de Magnesio en la alícuota y reporte el resultado en ppm de carbonato de magnesio
- Utilice factores gravimétricos para reportar la dureza magnésica como ppm de carbonato de calcio.

ANÁLISIS DE UNA SOLUCIÓN DE HIPOCLORITO DE SODIO (CLORO BLANQUEADOR COMERCIAL)

PROCEDIMIENTO

Estandarización de la solución de tiosulfato

Seque una porción de yodato de potasio en la estufa a 110 °C por una hora. Deje enfriar en un desecador. Pese (al 0,0001g) alrededor de 0,5 gramos de yodato de potasio, disuelva en agua destilada, transfiera cuantitativamente a un balón aforado de 250 mL y complete el volumen con agua destilada.

Tome una alícuota de 25 mL de la solución de yodato de potasio, añada 2 gramos de yoduro de potasio y agite. Añada 2 mL de HCl. Titule con la solución de tiosulfato hasta que la solución adquiera una coloración amarillo pálido. Añada 3 mL de la solución de almidón. La solución debe tornarse azul oscuro. Continúe titulando hasta que desaparezca el color azul. Realice dos determinaciones adicionales. Haga un ensayo en blanco.

Determinación de la concentración de hipoclorito de sodio en el cloro comercial.

Cure un beaker pequeño y una pipeta volumétrica de 25 mL con la muestra de cloro comercial. Tome una alícuota de 25 mL y transfírala a un balón volumétrico de 250 mL. Lleve a volumen con agua destilada, teniendo cuidado de no pasarse de la marca del aforo.

Tome una alícuota de 25 mL (con pipeta volumétrica) de la solución de cloro comercial, añada 25 mL (aproximadamente) de agua destilada. 3 gramos de KI, luego añada 8 mL de ácido sulfúrico (1:6) y 5 gotas de molibdato de amonio al 3%. Agite para homogeneizar. Titule con la solución de tiosulfato de sodio hasta que la solución se decolore y adquiera una coloración amarillo pálido. Añada 3 mL de la solución de almidón. La solución debe tornarse azul oscuro. Continúe titulando hasta que desaparezca el color azul.

Si la solución no se torna azul oscuro, esto indica que se sobrepasó el punto final, En este caso debe repetirse la titulación con una nueva alícuota de la solución diluida.

Realice dos determinaciones adicionales. Haga un ensayo en blanco.

Cálculos.

Determine la concentración de la solución preparada de yodato de potasio. Determine la concentración de la solución de tiosulfato de sodio.

Determine la concentración de hipoclorito de sodio en la solución diluida Determine la concentración de hipoclorito de sodio en la muestra de cloro comercial.

Determine el error del % m/m tomando como valor verdadero el reportado en la etiqueta del frasco de cloro comercial.

FORMA DE REALIZAR LOS CALCULOS

Determine la concentración de la solución preparada de yodato de potasio.

Se calcula la concentración de yodato de potasio patrón primario) en mol/L a partir de la masa y el volumen de solución preparada.

Determine la concentración de la solución de tiosulfato de sodio

- Se determina la cantidad de yodato de potasio en moles en la alícuota de 25,00 mL
- Se determina la cantidad de tiosulfato de sodio (en moles) que es estequiométricamente equivalente a la cantidad de yodato de potasio en la alícuota (usar cálculos estequiométricos, según la ecuación redox balanceada)
- Se determinan tres concentraciones de tiosulfato de sodio, utilizando los volúmenes de las tres titulaciones.
- Se determina el promedio de las tres concentraciones. Esta concentración es la que se usará en los cálculos siguientes.
- Se determina la desviación estándar de la concentración de tiosulfato de sodio.
- Se reporta la **concentración de tiosulfato de sodio \pm desviación estándar**

Determine la concentración de hipoclorito de sodio

- Se determina la cantidad de tiosulfato de sodio (en moles) gastado en la titulación, a partir de la concentración promedio de tiosulfato y el volumen gastado en la titulación.
- Se determina la cantidad de hipoclorito de sodio (en moles) que es estequiométricamente equivalente a la cantidad de tiosulfato de sodio utilizado en la titulación. (Usar cálculos estequiométricos, según la ecuación redox balanceada)
- Se determinan tres concentraciones de hipoclorito de sodio, utilizando los volúmenes de las tres titulaciones.
- Se utiliza el factor de dilución para determinar las tres concentraciones de hipoclorito de sodio en la muestra de cloro comercial.
- Se determina el promedio de las tres concentraciones. Se determina la desviación estándar de la concentración. Esta concentración promedio es la que se usará en los cálculos siguientes
- Se reporta la **concentración de hipoclorito de sodio \pm desviación estándar**

Determine el error del % m/m tomando como valor verdadero el reportado en la etiqueta del frasco de cloro comercial

DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE HIERRO EN MUESTRAS DE ACERO O DE CEMENTO

PROCEDIMIENTO

Estandarización del dicromato de potasio.

- Pesar (al 0,0001 g) 3,4 g de sulfato de hierro (II) y amonio hexa hidratado
- Añadir 80 mL de H₂SO₄ al 5 %
- Transferir **cuantitativamente** a un balón aforado de 100 mL
- Enrasar con agua destilada
- Tomar una alícuota de 10 mL y añadir 1 mL de H₂SO₄ al 5 % y 1 mL de indicador (difenilamina)
- Titular con la solución de dicromato de potasio
- Repetir la valoración con otras dos alícuotas de la solución de hierro

ANÁLISIS DE UNA MUESTRA DE ACERO.

- Pesar en un vaso de precipitados de 250 mL (al 0,0001 g) 0,3 g de aleación.
- Añadir 5 a 10 mL de HCl concentrado y calentar en un una plancha de calentamiento (¡En la campana: los vapores de HCl son tóxicos !)
- Calentar hasta disolver, evitando que se seque.
- Filtrar en caliente y dejar enfriar.
- Transferir **cuantitativamente** a un balón aforado de 250 mL y enrasar con agua destilada.
- Tomar una alícuota de 10 mL y añadir 1 mL de HCl concentrado
- Calentar hasta hervir (¡en la campana!) y añadir (en caliente) cloruro de estaño (II) gota a gota hasta cambio de color de la solución.
- Dejar enfriar.
- Añadir Cloruro de mercurio (II) gota a gota, agitando constantemente, hasta que aparezca una ligera turbidez.
- Añadir 1 mL de H₂SO₄ al 5 % y 1 mL de indicador (difenilamina)
- Titular hasta que la solución cambie de verde a azul púrpura y el color permanezca 30 segundos.

DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE HIERRO EN CEMENTO

PROCEDIMIENTO

Análisis de la muestra de acero.

- Pesar en un vaso de precipitados de 250 mL (al 0,0001 g) 1 g de cemento
- Añadir 20 mL de agua destilada

- Añadir 10 a 15 mL de HCl concentrado y mezclar con una varilla de vidrio.
- Calentar en una plancha de calentamiento (¡En la campana: los vapores de HCl son tóxicos !)
- Añadir (en caliente) solución de cloruro de estaño (II) **gota a gota** hasta decoloración de la solución. Añadir 1 gota en exceso.
- Dejar enfriar a temperatura ambiente. Lavar las paredes del vaso con agua destilada.
- Añadir solución saturada de cloruro de mercurio (II) gota a gota, agitando constantemente, hasta que aparezca una ligera turbidez. (aproximadamente 10 mL). Agitar vigorosamente durante 1 minuto.
- Añadir 15 mL de la mezcla de $H_3PO_4 - H_2SO_4$
- Diluir hasta 150 ml con agua destilada fría.
- Añadir 3 gotas de indicador (difenilamina)
- Titular hasta que la solución cambie a azul intenso y el color permanezca al menos 30 segundos.

CÁLCULOS

ESTANDARIZACIÓN DEL DICROMATO DE POTASIO:

- Determine la concentración de dicromato de potasio a partir de los datos de la titulación con sulfato de hierro (II) y amonio.
- Reporte la concentración promedio \pm desviación estándar. Puede reportar la concentración molar (en mol/L) o normal (eq/L)

CONCENTRACIÓN DE HIERRO EN LA MUESTRA

- Determine el contenido de hierro en la muestra y reporte en % m/m. en la muestra original

DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE CALCIO EN CÁSCARA DE HUEVO: PERMANGANOMETRIA

PROCEDIMIENTO

Preparación de una solución de permanganato de potasio.

- Disolver aprox. 3,2 g de $KMnO_4$ en un volumen cercano a 1 litro de agua destilada
- Hervir (suavemente) durante una hora
- Dejar enfriar y filtrar con lana de vidrio
- Transferir a un balón aforado de un litro, enrasar con agua destilada, tapar y guardar en la oscuridad.

Estandarización de una solución de permanganato de potasio

- Secar $Na_2C_2O_4$ (estándar primario) en la estufa a 110 °C por lo menos una hora
- Pesar (al 0,0001 g) 0,3 g de $Na_2C_2O_4$ Disolver en H_2SO_4 1M,
- Transferir a un balón aforado de 250 mL y enrasar con la misma solución de ácido sulfúrico.
- Tomar alícuotas de 25 mL y calentarlas a 80 – 90 °C
- Titular con permanganato agitando con un termómetro hasta observar la aparición de una coloración rosado pálido que permanezca al menos un minuto

NOTA: La aparición de una coloración café en la solución que se está titulando no constituye ninguna interferencia o error, puesto que se trata de MnO_2 que se forma por la descomposición de permanganato pero que igualmente reacciona con el ion oxalato.

Determinación de calcio

- Pesar 0,2 g de muestra de cáscara de huevo. en un vaso de precipitados de 400 mL
- Añadir 10 mL de agua destilada y añadir 10 mL de HCl 6 mol/L
- Diluir a 100 mL Calentar hasta ebullición
- Añadir 100 mL $(NH_4)C_2O_4$ al 6%
- Añadir rojo de metilo (4 o 5 gotas)
- Añadir amoníaco hasta color amarillo claro y mantener en digestión en la plancha durante media hora.
- Filtrar y lavar bien el precipitado hasta eliminar los cloruros (probar con nitrato de plata)
- Introducir el papel de filtro con el precipitado en un vaso de precipitados de 400 mL
- Añadir 100 mL de agua destilada y 15,0 mL de H_2SO_4 3 mol/L
- Agitar para disolver el precipitado.
- Calentar hasta 80 – 90 °C y titular en caliente con permanganato agitando con un termómetro hasta observar la aparición de una coloración rosado pálido que permanezca al menos un minuto

CÁLCULOS

ESTANDARIZACIÓN DEL PERMANGANATO DE POTASIO:

- Determine la concentración de permanganato de potasio. Reporte concentración promedio \pm desviación estándar Puede reportar en mol/L o en eq/L.

CONCENTRACIÓN DE CARBONATO DE CALCIO EN LA MUESTRA DE CÁSCARA DE HUEVO

- Determine el contenido de $CaCO_3$ en la muestra y reporte en % m/m.