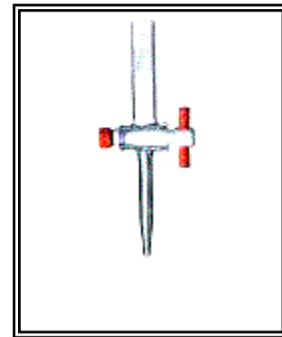




INTRODUCCIÓN A LAS TÉCNICAS VOLUMÉTRICAS

1- Objetivos

- ✓ *Comprender el fundamento general de las técnicas volumétricas*
- ✓ *Aprender a preparar soluciones y a determinar su concentración, para luego utilizarlas en las distintas técnicas volumétricas.*



2- Introducción

Se denominan métodos volumétricos aquellos en los que el análisis termina con la medición del volumen de una solución de un reactivo de concentración conocida (valorante), necesario para reaccionar cuantitativamente con la sustancia a determinar (analito). Es decir, en toda valoración volumétrica se mide el **volumen** de reactivo que se requiere para que reaccione con el **analito** hasta que la reacción sea completa.

De lo antedicho se desprende que para que estos métodos de análisis puedan ser aplicados es necesario la existencia de una reacción química entre el analito y el valorante. Dicha reacción debe cumplir ciertos requisitos:

1. **Única:** No deben existir reacciones secundarias entre el valorante y otros componentes presentes en la muestra distintos del analito.
2. **Completa:** Para lo cual se requiere una elevada constante de equilibrio de la reacción involucrada.
3. **Rápida:** Esto se debe a que reacciones muy lentas provocan un incremento exagerado del tiempo de análisis.

Además se debe contar con:

1. Una técnica para determinar en qué momento la reacción entre el analito y el valorante ha finalizado, es decir que se ha consumido todo el analito (esto es la determinación del **punto final de la valoración**).
2. Una técnica para medir el volumen de la solución valorante con la exactitud y precisión necesaria (**bureta**)
3. Una técnica para medir el peso o el volumen de la muestra a analizar con la precisión y exactitud deseada (**pipeta de doble aforo o balanza analítica**)
4. Una solución valorante de concentración conocida (**la solución patrón o patrón secundario**)

3- Clasificación de los métodos volumétricos

Según la naturaleza de la reacción	Según el valorante empleado
Ácido - base	Acidimétricas Alcalimétricas
Por precipitación	Argentométricas
De óxido - reducción	Permanganométricas Yodométricas Dicromatovolumétricas
Por formación de complejos	Volumetrías con EDTA



Según el método de detección del punto final

1. Valoraciones **visuales**: el punto final es detectado empleando una sustancia (indicador) que produce un cambio físico en la solución.
2. Valoraciones **potenciométricas**: el punto final es detectado por un cambio en el potencial de la reacción (se emplean electrodos de referencia e indicadores)
3. Valoraciones **fotométricas**: el punto final se detecta mediante la medida del cambio de absorbancia (se emplean espectrofotómetros).

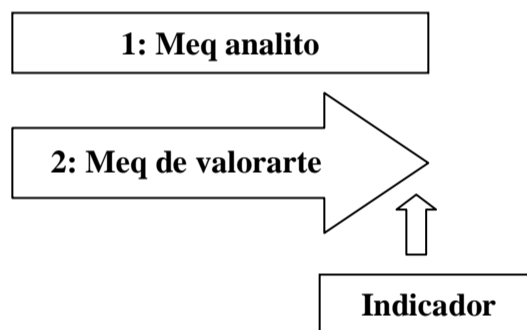
Según el método de operación

Directa: cuando la solución valorada se agrega directamente a la solución a valorar hasta la detección del punto final

Retorno: cuando se añade una cantidad medida de la solución valorante en exceso a la cantidad requerida para reaccionar totalmente con el analito, procediendo a valorar el exceso con un segundo valorante

Valoración directa

En las volumetrías directas el procedimiento empleado consiste en agregar desde la bureta la solución del valorante que reacciona con el analito (que se encuentra en el erlenmeyer) y cuando la reacción se completa, un indicador señala el punto final. Este tipo de valoraciones podríamos representarlas con el siguiente esquema:



Los cálculos de los resultados en este tipo de valoraciones se llevan a cabo considerando que en el punto final los equivalentes de valorante agregado coinciden con los del componente que se deseaba determinar (analito)

$$n^{\circ} \text{ de meq del analito} = n^{\circ} \text{ de meq valorante}$$

O lo que es lo mismo:

$$(\text{Volumen} \times \text{Normalidad})_{\text{Analito}} = (\text{Volumen} \times \text{Normalidad})_{\text{Valorante}}$$

Como conocemos:

- El volumen de analito (que agregamos en el erlenmeyer)
- El volumen de valorante (que leemos en la bureta)
- La normalidad de valorante

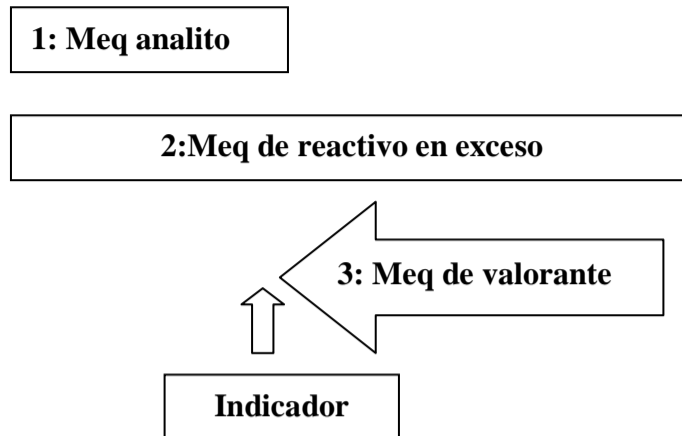
podemos despejar la **normalidad** del analito, que es nuestra incógnita y luego expresarla en diferentes unidades (N, % m/v, mg/l) según se solicite.

Valoración por retorno

En ciertos análisis, resulta conveniente utilizar otro procedimiento que se denomina valoración **por retorno**. En este caso se hace reaccionar el analito (1) con un exceso de una sustancia de concentración conocida (2) (primer agente valorante), por lo tanto conocemos con exactitud los equivalentes agregados de este agente valorante. A continuación se valora el exceso del primer agente valorante, agregando desde bureta otra sustancia (3) (segundo



agente valorante) que reacciona con el exceso del primer agente valorante. Es decir se valoran los equivalentes de (2) que **no reaccionaron** con el analito. Podemos interpretar este procedimiento mediante el siguiente esquema:



¿Cómo realizamos entonces el cálculo de la concentración de analito en este caso? Pongamos atención en el reactivo 2: parte de los equivalentes de este reactivo se habrán consumido al reaccionar cuantitativamente con el analito, por lo tanto, si conocemos la cantidad de equivalentes del reactivo 2 agregado y medimos (mediante una valoración) cual fue el remanente del mismo podremos determinar por diferencia el contenido de equivalentes de nuestra muestra problema como se indica en la siguiente expresión

$$n^\circ \text{ meq de analito (1)} = n^\circ \text{ meq de reactivo (2)} - n^\circ \text{ meq gastados en la valoración (3)}$$

o lo que es lo mismo:

$$(V \times \text{Normalidad})_{\text{Analito(1)}} = (V \times N)_{\text{Valorant(2)}} - (V \times N)_{\text{Valorant(3)}}$$

Como conocemos:

- Volumen de analito (1) (agregado en el erlenmeyer)
- Volumen de reactivo (2) (agregado al erlenmeyer empleando una pipeta aforada)
- Normalidad reactivo (2)
- Volumen de valorante (3) (medido desde la bureta)
- Normalidad de valorante (3)

podremos despejar la normalidad del analito que es nuestra incógnita y expresarla en diferentes unidades (N, %p/V, mg/l) según se solicite.

4- Modo de operación para el análisis de muestras por volumetría: Valoración

La principal operación que se lleva a cabo durante el análisis de muestras por métodos volumétricos se denomina **valoración**. La misma consiste en agregar desde una bureta el volumen de valorante necesario para reaccionar totalmente con el analito. En este punto, el número de equivalentes de valorante agregados coincide con el número de equivalentes de analito que contiene la muestra, llamándose a este punto **punto equivalente**.

En el punto equivalente se cumple que:

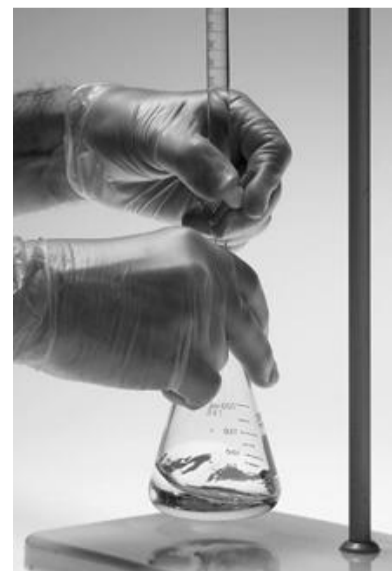
$$\text{Equivalentes agregados desde la bureta} = \text{Equivalentes presentes en la muestra}$$

O bien:

$$\text{meq agregados desde bureta} = \text{meq presentes en la muestra}$$

Es decir:

$$V_1 \times N_1 = V_2 \times N_2$$





$$mL(1) \times \frac{n^{\circ} meq(1)}{mL(1)} = mL(2) \times \frac{n^{\circ} meq(2)}{mL(2)}$$

V_1 = Volumen agregado desde bureta.

N_1 = Normalidad de solución agregada desde bureta.

V_2 = Volumen de muestra

N_2 = Normalidad de la muestra (que es lo que queremos determinar por la técnica volumétrica).

5- Determinación del punto equivalente en forma visual

Como mencionamos anteriormente la operación de valoración deberá concluir cuando el número de equivalentes agregados de valorante sea igual al número de equivalente en el volumen de muestra analizado. ¿Cómo es que nos damos cuenta que hemos llegado a este punto? Para lograr este cometido resulta necesaria la utilización de reactivos auxiliares que se denominan **indicadores**. Los indicadores señalan mediante un cambio físico (turbidez, cambio de color, etc) que la operación de titulación debe detenerse y en ese punto leer el volumen de valorante agregado. El punto en el que ocurre este cambio físico se denomina **punto final** de la titulación, y por lo general no coincide exactamente con el **punto de equivalencia**.

Resumiendo:

- ✓ **Indicador:** compuesto con una propiedad física (normalmente color) que cambia bruscamente cerca del punto de equivalencia. El cambio lo causa la desaparición del analito o la aparición del exceso de valorante,
- ✓ **Punto equivalente de una valoración** se define teóricamente como el punto en el cual la cantidad de agente valorante agregado es estequiométricamente equivalente a la sustancia objeto de la determinación, es decir es el punto en el cual la cantidad de equivalentes de agente valorante es igual a la cantidad equivalente de sustancia a analizada.
- ✓ **Punto final** es un fenómeno experimental, como el cambio de color o viraje de un indicador, que señala que se ha alcanzado el punto de equivalencia. Es raro que el punto final coincida exactamente con el punto de equivalencia teórico, aunque para reducir al mínimo el error en la valoración la diferencia entre estos dos puntos ha de ser lo más pequeña posible.

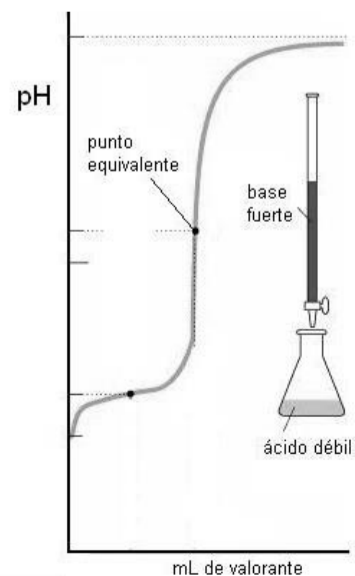
Ejemplos de indicadores empleados en las distintas volumetrías

- Indicadores ácido base: fenolftaleína, rojo de metilo, verde de bromocresol
- Indicadores de precipitación: cromato de potasio, alumbre férrico
- Indicadores metalocrómicos: ácido calcón carboxílico, negro de eriocromo, murexida, calceína, calmagite.
- Indicadores redox: difenilamino sulfonato de bario, ferroína.

6- Curvas de valoración

La detección del punto final implica la observación de alguna propiedad de la solución que se modifique de un modo característico en el punto de equivalencia, o muy cerca de él. Son muchas y variadas las propiedades que se utilizan en este sentido, algunas de ellas son: cambio de color, turbidez, diferencia de potencial, entre otras.

Los cambios de las propiedades son debidos a las variaciones de las concentraciones de las sustancias reaccionantes que tienen lugar en las cercanías del punto equivalente. La representación gráfica de estas variaciones en función del volumen del agente valorante se llama **curva de valoración**. Debido a que estas variaciones son números pequeños se emplea en lugar de la concentración la función **p = -log concentración**,





ejemplo **pH**. En la figura se muestra una curva de valoración correspondiente a una volumetría de un ácido débil con una base fuerte.

7- Preparación de soluciones de reactivos valorantes

Para el análisis de muestras por métodos volumétricos resulta imprescindible preparar soluciones de concentración conocida que serán usadas como reactivos valorantes.

Las sustancias que se emplean para preparar una solución de concentración conocida por **medición directa del peso** se las llama **patrón primario**. Los principales requisitos que debe satisfacer una sustancia para que pueda ser empleada como **patrón primario** son:

- ✓ Ser de elevada pureza
- ✓ Ser estable en forma pura y en solución
- ✓ Ser soluble en el solvente apropiado
- ✓ Reaccionar estequímicamente con la sustancia a determinar
- ✓ Deberá secarse fácilmente
- ✓ No ser higroscópica
- ✓ Tener un elevado peso equivalente (para que cuando se prepare una solución patrón la cantidad pesada sea lo suficientemente grande para prevenir errores significativos en la pesada).

Sustancia patrón primarios utilizados en volumetrías

Sustancia que se desea valorar	Patrón primario utilizado
NaOH y otras bases	ftalato ácido de potasio, ácido benzoico ácido sulfámico, yodato ácido de potasio.
HCl y otros ácidos	borato de sodio, carbonato de sodio, tri-hidroximetil amino metano (THAM)
Soluciones de Fe ⁺²	dicromato de potasio
Soluciones de yodo	arsenito de sodio, óxido arsenioso,
Soluciones de EDTA	cloruro de calcio
Soluciones de permanganato de potasio	oxalato de sodio

7.1 Preparación de una solución patrón

Se disuelve una cantidad cuidadosamente pesada de la sustancia patrón primario y se diluye a un volumen exactamente conocido en un matraz volumétrico

Ejemplo: preparación de una solución de ftalato ácido de potasio

Se desea preparar un litro de solución de ftalato ácido de potasio (KHC₈H₄O₄) 0,1000N. Esta sal es monoácida, por lo tanto Peq = PM (PM = 204,22). Sin embargo, a pesar de ser un buen patrón primario, esta sal es algo higroscópica por lo que se aconseja secarla a 120°C por dos horas antes de proceder a pesar.

Cálculo de la masa de ftalato ácido de potasio

$$1eq \rightarrow 204,22g$$

$$0,1eq \rightarrow x = \frac{0,1 eq \times 204,22g}{1eq} = 20,4220g$$

Debemos pesar 20,4220g de ftalato ácido de potasio, (con la exactitud de las décimas de mg). Transvasarlo a un matraz volumétrico de 1,00L, disolverlo en agua destilada y diluir hasta la marca del matraz.



7.2 Solución patrón secundario

Existen muchas sustancias que no cumplen con los requisitos anteriores para ser consideradas sustancias patrón primario, por ejemplo los hidróxidos alcalinos, algunos ácidos inorgánicos, etc. No obstante esto no limita la posibilidad de ser empleadas como agentes valorantes. En estos casos se procede a preparar la solución de concentración aproximada a la deseada y luego se la valora contra un patrón primario. Este proceso de determinación de la concentración de sustancias que no son patrones primarios se la denomina **valoración**. Luego que se ha llevado a cabo la valoración correspondiente, dichas soluciones pueden ser empleadas como agentes valorantes y se llaman **patrones secundarios**

Las soluciones de sustancias que son patrones secundarios pueden prepararse o bien a partir de una sustancia sólida o a partir de una solución previa más concentrada que la que se desea preparar:

- a) **Si la sustancia es sólida** (por ejemplo nitrato de plata), deberemos calcular la masa necesaria para preparar una solución de la concentración aproximada a la deseada.

Ejemplo: preparar un litro de una solución de AgNO_3 (PM = 169,89) aproximadamente 0,100N:

Cálculo de la cantidad necesaria de nitrato de plata que se debe pesar:

$$1eq \rightarrow 169,89g$$

$$0,1eq \rightarrow x = \frac{0,1eq \times 169,89g}{1eq} = 16,98g$$

Debemos pesar 16,98 g de nitrato de plata, transvasarlo a un matraz volumétrico de 1,00L y disolverlo en agua destilada y diluir hasta la marca del matraz.

- b) **Si la sustancia es líquida** (por ejemplo ácido clorhídrico) se calcula qué volumen de solución original (según su pureza y densidad) se debería tomar para preparar la solución de la concentración aproximada a la deseada

Ejemplo: preparar un litro de una solución de HCl aproximadamente 0,100N a partir de una solución concentrada, que tiene una densidad de 1,18 g/mL y tiene 37,00% (m/m) de HCl (PM = 36,50)

Cálculo del volumen de HCl

$$1eq \rightarrow 36,5g$$

$$0,1eq \rightarrow x = \frac{0,1eq \times 36,5g}{1eq} = 3,65g$$

Se necesitan 3,65 g de HCl, como la solución de partida es 37,00 % m/m, entonces:

$$37,00g \text{ de HCl} \rightarrow 100g \text{ de solución concentrada}$$

$$3,65g \text{ de HCl} \rightarrow x = \frac{100g \times 3,65g}{37,00g} = 9,86g \text{ de solución concentrada}$$

Según la densidad de la solución, estos gramos estarán en el siguiente volumen :

$$1,18g \text{ de solución concentrada} \rightarrow 1,00mL \text{ de solución concentrada}$$

$$9,86g \text{ de solución concentrada} \rightarrow x = \frac{1mL \times 9,86g}{1,18g} = 8,35mL$$

Debemos tomar 8,35 mL de la solución concentrada, y verterlo en un matraz volumétrico de 1,00L y diluir con agua destilada hasta la marca del matraz.



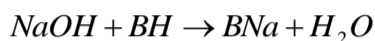
7.3 Valoración de los patrones secundarios

El proceso de valoración se puede llevar a cabo de dos maneras:

- Valorando el patrón secundario con una solución patrón primario agregada desde bureta y midiendo el volumen gastado hasta el punto final.
- Valorando una cantidad pesada de patrón primario para que reaccione con un volumen de la solución patrón secundario. Este método se conoce como **pesada individual**. Siempre que sea posible se debe utilizar este método ya que es más apropiado por ser más preciso y exacto que el anterior.

Ejemplo: Valoración de una solución de NaOH

Uno de los patrones primarios que se utiliza para valorar las soluciones de hidróxido de sodio es el ftalato ácido de potasio ($C_6H_4(COOH)COOK$) que podemos abreviar como **BH**. Este compuesto reacciona con el NaOH según la siguiente reacción



a) Empleando una solución patrón primario

Para llevar a cabo la valoración de NaOH empleando una **solución patrón primario** de ftalato ácido de potasio 0,1000N, se mide exactamente un volumen de la solución anterior (con pipeta de doble aforo), se vierte en el erlenmeyer y se agregan gotas del indicador (fenolfateína). Desde la bureta se agrega lentamente gota a gota y agitando el NaOH hasta viraje del indicador y se mide el volumen gastado de NaOH en la bureta. En este punto se cumple que el número de equivalentes de NaOH agregados es igual al número de equivalentes de ftalato ácido de potasio presente en el volumen de alícuota tomado.

Equivalentes agregados desde la bureta = Equivalentes presentes en la muestra

O, lo que es lo mismo:

$$V_{NaOH} \times N_{NaOH} = V_{BH} \times N_{BH}$$

V_{BH} = Volumen de biftalato de potasio

N_{BH} = Normalidad del biftalato de potasio

V_{NaOH} = Volumen de NaOH gastado en la titulación

N_{NaOH} = Normalidad de NaOH

Ejemplo-. En la valoración de una solución de 20,00 mL ftalato ácido de potasio (BH) 0,0500N se consumieron 18,50 mL de una solución de NaOH para alcanzar el punto final de la reacción. Calcular la normalidad de base

Tanto V_{BH} como N_{BH} y V_{NaOH} son conocidos, por lo que podemos despejar nuestra incógnita que es la normalidad del NaOH (N_{NaOH})

$$N_{NaOH} (meq / mL) = \frac{V_{BH} (mL) \times N_{BH} (meq / mL)}{V_{NaOH} (mL)}$$

$$N_{NaOH} (meq / mL) = \frac{20,00ml \times 0,05000meq / mL}{18,50mL} = 0,0540meq / mL$$

b) Por pesada individual

Para llevar a cabo la valoración de NaOH empleando el método de la **pesada individual**, se pesa una masa de ftalato ácido de potasio tal que reaccione completamente con los equivalentes contenidos por ejemplo en 20,00 mL de la solución de NaOH a valorar (que suponemos 0,100N). La droga pesada se coloca en el erlenmeyer, se adicionan gotas del indicador (fenolfateína) y desde bureta se agrega lentamente el NaOH hasta viraje del indicador. Se mide el volumen gastado de NaOH en la bureta y en este punto se cumple que



el número de equivalentes de NaOH agregados es igual al número de equivalentes de ftalato ácido de potasio presentes en la masa pesada de ftalato ácido de potasio.

Calculemos primero cuantos equivalentes de NaOH hay en 20,00 ml de NaOH 0,1N

$$1000,00 \text{ mL NaOH} \rightarrow 0,10 \text{ equivalentes}$$

$$20,00 \text{ mL NaOH} \rightarrow x = \frac{20,00(m) \times 0,10eq}{1000,00(mL)} = 0,0020 \text{ equivalentes}$$

Entonces, ¿cuántos gramos de ftalato ácido de potasio deberemos pesar para que reaccione completamente con los equivalentes presentes en 20,00 mL de NaOH?

$$PM_{BH} = 204,22$$

$$1,00 \text{ eq BH} \rightarrow 204,22 \text{ g}$$

$$0,0020 \text{ eq BH} \rightarrow x = \frac{204,22 \text{ g} \times 0,0020 \text{ eq}}{1 \text{ eq}} = 0,4084 \text{ g}$$

Supongamos ahora, que hemos pesado exactamente 0,4084g de ftalato ácido de potasio, es decir 0,0020 equivalentes de ftalato ácido de potasio. Suponiendo que en el proceso de valoración se han consumido 20,50ml de NaOH hasta el viraje del indicador en el punto final, esto quiere decir que en ese volumen de NaOH contienen 0,0020 equivalentes de NaOH. La normalidad del NaOH podremos calcularla como sigue:

En 20,50 mL de NaOH tendremos 0,0020eq de NaOH

$$20,50 \text{ mL de NaOH} \rightarrow 0,0020 \text{ eq}$$

$$1000,00 \text{ mL de NaOH} \rightarrow x = \frac{0,0020 \text{ eq} \times 1000,00 \text{ mL}}{20,50 \text{ mL}} = 0,0975 \text{ eq/mL} \equiv 0,0975 \text{ N}$$

La solución de NaOH resultó ser 0,09756N



ACTIVIDADES DE LABORATORIO

1- Preparación de una solución de ftalato ácido de potasio 0,0500 N

Calcular la cantidad de ftalato ácido de potasio necesaria para preparar 1000,00 mL de una solución 0,0500N. Pesar en balanza analítica usando un pesamuestra la masa calculada anteriormente y colocarla en un matraz de 1000,00 mL. Disolver el ftalato de potasio con agua destilada. Enrasar el matraz. Envasar luego la solución en una botella de vidrio previamente enjuagada con agua destilada y luego con la solución de ftalato ácido de potasio. Finalmente rotular indicando el tipo de sustancia, concentración de la misma y fecha de elaboración.

2- Preparación de una solución aproximadamente 0,050 N de NaOH a partir de una solución 1,00 N de NaOH

El hidróxido de sodio no es un patrón primario ya que carbonata fácilmente. Por lo tanto, resulta necesaria la **valoración** de sus soluciones para poder utilizarlas como agente valorante en los métodos volumétricos.

Medir 5,00 mL de la solución de NaOH 1,00 N, Colocarlos en un matraz de 100,00 mL y llevar a volumen con agua destilada. Guardar la solución preparada en un frasco de plástico y rotularlo con el número de cajón correspondiente.

3.- Valoración de la solución de NaOH

Técnica: Medir con pipeta aforada 10,00 mL de solución de ftalato ácido de potasio 0,05000 N (patrón primario) y verter su contenido en un erlenmeyer. Agregar 50 mL de agua destilada y 3 gotas de indicador fenolftaleína. Cargar la bureta utilizando un embudo con la solución de NaOH que se desea valorar, verificando que no queden burbujas en el interior. Agregar NaOH desde la bureta hasta viraje del indicador a un color rosa pálido persistente por 30 segundos. Anotar el volumen de NaOH gastado en la valoración. Calcular la normalidad del NaOH

$$N_{NaOH} (meq / mL) = \frac{V_{BH} (mL) \times N_{BH} (meq / mL)}{V_{NaOH} (mL)}$$

V_{BH} = Volumen de ftalato ácido de potasio

N_{BH} = Normalidad del ftalato ácido de potasio

V_{NaOH} = Volumen de NaOH gastado en la valoración

N_{NaOH} = Normalidad de NaOH



Cuestionario y problemas

1. ¿A qué se denomina métodos volumétricos?
2. Clasifique los métodos volumétricos según la reacción entre el analito y el agente valorante. ¿Qué otras clasificaciones conoce? Enumérelas.
3. ¿Qué requisitos debe cumplir la reacción química entre el analito y el agente valorante para ser empleada en una volumetría?
4. Mencionar las condiciones que debe cumplir una sustancia para ser considerada patrón primario.
5. ¿Por qué el HCl y el NaOH no son patrones primarios?
6. ¿Qué patrones primarios puede utilizar para normalizar las soluciones de NaOH y HCl?
7. ¿En qué consiste la estandarización de un patrón secundario?
8. ¿Qué diferencia hay entre punto de equivalencia y punto final?
9. ¿En qué consiste el método de la pesada individual?
10. En el procedimiento de normalización por pesadas individuales ¿puede promediar los volúmenes gastados en la valoración o debe promediar las normalidades?
11. ¿Qué volumen de HCl concentrado ($\delta = 1,19 \text{ g/mL}$) y pureza de 35,00% m/m, debe medirse para preparar 1000,00 mL de una solución 0,100N? (Rta. 8,76 mL)
12. ¿Qué masa de NaOH debe pesarse para preparar 1000,00 mL de solución 0,100 N, si el NaOH es de una pureza de 97,00% m/m? (Rta. 4,12 g)
13. Calcular cuántos miliequivalentes son 0,6126g de ftalato ácido de potasio. Calcular que volumen de NaOH 0,1000N se utilizará para neutralizar dicha masa de ftalato ácido de potasio. (Rta. 3 meq y 30,00 mL de NaOH)
14. ¿Qué masa de ftalato ácido de potasio habrá que pesar para que al valorar NaOH 0,1000N, con fenolftaleína como indicador, se consuman 20,00 mL de la solución de NaOH? (Rta. 0,4084 g)