



TRABAJO EXPERIMENTAL Nº 3: ANÁLISIS VOLUMÉTRICO: ALCALIMETRÍA, ACIDIMETRÍA y OXIDO – REDUCCIÓN

1. Introducción teórica

La volumetría o análisis químico cuantitativo por medición de volúmenes, consiste esencialmente en determinar el volumen de una solución valorada de concentración conocida que se requiere para la reacción cuantitativa con un volumen dado de solución de la sustancia en análisis (analito).

La operación de agregar la solución valorada desde una bureta a un erlenmeyer en donde está el analito, hasta el punto final de la reacción, se denomina **titulación**.

La **valoración o titulación** implica conocer el volumen de la solución patrón requerido para completar la reacción con el analito, contenido en una masa o volumen conocido de muestra.

Los métodos volumétricos poseen, exactitud de la décima de cm^3 y requieren materiales sencillos, frecuentemente evitan separaciones y son rápidos.

Para efectuar un análisis volumétrico se requiere: recipientes calibrados (buretas, pipetas y matraces aforados); reactivos de alta pureza, para la preparación de soluciones valoradas y un indicador u otro medio apropiado para establecer el punto final de la titulación.

La clasificación de las reacciones utilizadas en volumetría según su relación fundamental es:

1. **Neutralización** (sin cambios en los estados de oxidación):

a) acidimetría: es la determinación de ácido presente en una muestra o mezcla. Esto se realiza generalmente tratando el ácido con una solución de álcali de concentración conocida (solución estándar) y usando un indicador para determinar el punto final.

b) alcalimetría: es la medida de la cantidad de base libre presente en una solución, mediante la titulación con un ácido de concentración conocida.

2. **Oxido-reducción o Redox** (con cambios en los estados de oxidación). En esta se agrupan todas aquellas reacciones que involucran un cambio del número de oxidación o transferencia de electrones entre las sustancias reaccionantes.

3. **Precipitación y de formación de complejos**. Comprenden la combinación de iones, para formar un precipitado, o bien, un ion complejo. No se abordará este contenido en esta asignatura.

En reacciones como las consideradas en valoración ácido-base, para realizar una transformación no necesitan un cambio en su estado de oxidación. Así para el caso:



En los compuestos ácido clorhídrico, hidróxido de sodio y cloruro de sodio, los estados de oxidación son -1 para el cloro y +1 para el sodio. El estado de oxidación no se modifica al formar los productos. Ninguno de los átomos presentes sufre modificaciones en sus estados de oxidación.

En las reacciones químicas conocidas como de óxido-reducción o redox, los elementos reaccionantes cambian su estado de oxidación mediante la captación o cesión de electrones. Las reacciones tienen lugar mediante intercambio de electrones. La oxidación y la reducción ocurren simultáneamente, en la misma reacción. No se puede producir una sin la otra. No hay cambio neto de electrones en una reacción redox. Los electrones aparecen a la derecha de la semi reacción de oxidación; y a la izquierda en la semi reacción de reducción.

En conclusión deben existir dos semi-reacciones para dar origen a una reacción general que

Oxidación \rightarrow pérdida de electrones.

Reducción \rightarrow ganancia de electrones

sintetice la transformación ya que si un átomo pierde electrones otro átomo debe ganarlos, y es



Experiencias y problemas

así que todo proceso de **oxidación** va unido necesariamente a uno de **reducción**; el proceso global es por lo tanto de **oxidación-reducción** o **redox**.

Las soluciones de los oxidantes más comunes utilizados en la titulación de los reductores son los siguientes: KMnO_4 ; $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, y el KI ; mientras que los reductores más comunes son: H_2O_2 , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$; $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ y el Cl^- .

Siempre, el elemento que se oxida obliga al otro elemento a reducirse y viceversa, por lo cual **el elemento que se oxida se conoce como agente reductor y el que se reduce como agente oxidante**.

Por ejemplo cuando reacciona peróxido de hidrógeno (agua oxigenada) y permanganato de potasio *en medio ácido*:

Primera semi-reacción



Segunda semi-reacción



Reacción general



Simplificando los Hidrogeniones, la reacción final sería:



Se han ajustado las semi reacciones multiplicando ambas por un coeficiente, de tal manera que se iguale el número de electrones cedidos y aceptados.

Analizando las semi-reacciones se llegan a las siguientes conclusiones:

1. El H_2O_2 es el compuesto que **cede o pierde electrones** y la reacción es de **oxidación**. El elemento que se ha oxidado cambiando su estado de oxidación es el oxígeno de un valor (-1) ha pasado a un valor (0) en su estado molecular, en cambio ha permanecido constante el valor del estado de oxidación del Hidrógeno. Este compuesto H_2O_2 recibe el nombre de **agente reductor** porque mediante la cesión de electrones hace que el otro compuesto se reduzca captando esos electrones.

2. El KMnO_4 es el compuesto que **capta o gana electrones** y la reacción es de **reducción**. El elemento que ha cambiado de estado de oxidación es el manganeso que de un valor (+7) ha pasado a un valor (+2), las valencias de los demás elementos que forman el compuesto permanecen constantes. El compuesto (KMnO_4) recibe el nombre de agente oxidante porque mediante la captación de electrones hace que el otro compuesto se oxide captando los electrones cedidos por éste.

Recuerde: La definición de masa equivalente o masa miliequivalente para una sustancia está siempre basado en su comportamiento en una reacción química específica (o secuencia de reacciones), sea neutralización, óxido-reducción, precipitación, o formación de complejos. La concentración de una solución no puede ser expresada en términos de normalidad, sin este tipo de información. La masa equivalente ($m_{\text{Eq.}}$) de una sustancia que participa en una reacción de neutralización es la masa en gramos de la sustancia que puede aportar o reaccionar con una masa molar de ión hidrógeno (H^+) en una reacción determinada. La masa miliequivalente ($m_{\text{meq.}}$) es igual al peso equivalente dividido por 1.000. La masa equivalente y la masa molar de los ácidos y las bases, en una reacción determinada, presentan una relación directa con el contenido de iones hidrógeno u oxhidrilos reactivos. En las reacciones redox hay transferencia de electrones, por lo cual el número de equivalentes dependerá del estado de oxidación que alcance la sustancia en el proceso, o sea de la cantidad de electrones transferidos por el átomo o molécula; un equivalente es la masa molar del compuesto dividido por el número de electrones



Experiencias y problemas

que pierde o gana en la semi reacción correspondiente (se debe dividir la masa molar por la diferencia que existe en el cambio del número de oxidación).

Debe puntualizarse que un compuesto puede a menudo participar en más de un tipo de reacción y por lo tanto puede presentar distintas masas equivalentes.

Soluciones Valoradas

Una **titulación** o valoración es la determinación de la concentración de una solución incógnita por medio del agregado de otra solución de concentración perfectamente conocida, hasta llegar al punto de equivalencia o neutralización. En consecuencia, se denominan **soluciones valoradas a aquellas soluciones de concentración perfectamente conocida**.

Se llama **indicador o indicador químico** a las sustancias que cambian de color en respuesta a un cambio químico; señalan el punto de equivalencia mediante la aparición o desaparición de color, de turbidez o de precipitado, cuando se produce el cambio, se ha llegado al punto final, esta es una buena aproximación del punto de equivalencia.

Un indicador ácido-base o indicador de pH (por ejemplo, fenolftaleína) cambia de color dependiendo del pH del medio, y así señalan el punto final o punto de equivalencia de una volumetría ácido-base.

Recordemos que se emplea el término concentración para designar la relación de la cantidad de soluto disuelta en una cantidad dada de disolvente o solución. Esta relación puede expresarse en distintas unidades químicas dando lugar a soluciones valoradas. Generalmente se reserva este nombre para aquellas soluciones que se encuentran expresadas en valores de **normalidad**. La Normalidad se define como la cantidad de "equivalente gramos del reactivo por dm^3 de solución".

$$\text{NORMALIDAD} = N = \frac{\text{Número de equivalentes gramos de soluto}}{\text{dm}^3 \text{ de solución}}$$

Cálculos – Relación fundamental entre las cantidades de las sustancias que reaccionan

Por ejemplo, un equivalente en una sustancia ácida proporciona un equivalente de protones a la solución tanto si el ácido es H_2SO_4 o HCl . De la misma manera, un equivalente de un agente oxidante reacciona exactamente con un equivalente del reductor, puesto que el peso equivalente de cada uno está implicado directa o indirectamente en la transferencia de 1 mol de electrones. La ventaja del sistema de equivalente gramo es que los cálculos, en volumetría, resultan muy simples, pues en el punto de equivalencia, **el número de equivalentes gramo de la sustancia que se titula, es igual al número de equivalentes gramo de la solución valorada que se emplea**.

$$\begin{aligned} N &= n^\circ \text{ eq} / V (\text{dm}^3) = \text{masa} / \text{mEq} \cdot V (\text{dm}^3) \\ N &= n^\circ \text{ eq} / \text{Vol} (\text{dm}^3) \\ n^\circ \text{ eq} &= \text{Vol} (\text{dm}^3) \cdot N_x \end{aligned}$$

Las valoraciones ácido base se pueden clasificar en dos grandes grupos:

Alcalimetrías: Determinación de la concentración de una base empleando un ácido fuerte de concentración conocida como sustancia valorante. Se emplea casi siempre ácido clorhídrico, HCl ; a veces ácido sulfúrico, H_2SO_4 ; y pocas veces los ácidos nítrico (HNO_3) y perclórico, (HClO_4).

Acidimetrías: Determinación de la concentración de un ácido empleando una base fuerte de concentración conocida como sustancia valorante, como el NaOH .

Redox: Determinación de la concentración de un reductor (H_2O_2) empleando como sustancia valorante un oxidante de concentración conocida (KMnO_4).



Experiencias y problemas

Las disoluciones de las sustancias valorantes deben ser estandarizadas antes de su empleo como sustancias valorantes, es decir, su concentración debe ser medida experimentalmente frente a una sustancia que actúa como **patrón primario**. Esto es necesario porque algunas sustancias no son completamente puras, pueden sufrir alteraciones en el proceso de disolución o durante el tiempo de almacenamiento.

En el laboratorio se dispone de sustancias denominadas **tipo primarias o patrones primarios o estándares primarios**.

Un patrón primario es una sustancia utilizada en química como referencia al realizar una valoración o estandarización.

Los patrones primarios usualmente son sólidos, de composición conocida, con elevada pureza, masa equivalente elevada (por esto se reduce considerablemente el error de la pesada del patrón), son estables a temperatura ambiente, pueden ser secados en estufa, no debe absorber gases, reaccionan rápida y estequiométricamente con el titulante. Mediante su uso, se obtienen soluciones de normalidad exacta que no necesitan valoración.

Entre los patrones más comunes suele usarse para estandarizar bases ftalato ácido de potasio, ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$; MM= 204,221g/mol) y para estandarizar ácidos el carbonato de sodio (Na_2CO_3 ; MM=105,9885 g/mol). Son también patrones primarios el ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), tetraborato de sodio, ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) y óxido de mercurio (II) (HgO), entre otros.

En la acidimetría tanto como en la alcalimetría, se produce una reacción de neutralización. La expresión de la concentración en normalidad indica que un equivalente ácido neutraliza completa y precisamente un equivalente de base, puesto que un mol H^+ reaccionará con un mol de OH^- .

Por ejemplo si consideramos la valoración de HCl por medio de una solución de NaOH será:



como se sabe, la reacción da como resultado H_2O y sal, será necesario el uso de un indicador para poder apreciar el punto de equivalencia. Puesto que los compuestos utilizados son ácidos o bases fuertes se podrá utilizar como indicador una solución alcohólica de fenolftaleína al 0,1 % la fenolftaleína es incolora en medio ácido y de color rojizo en medio básico.

Debido a que el viraje de color del indicador ocurre en medio básico, el volumen del álcali agregado durante la titulación será ligeramente superior al necesario; sin embargo, el exceso será despreciable frente al error cometido en la lectura del volumen de la base.

Las soluciones preparadas en el laboratorio se deben controlar mediante soluciones preparadas con los patrones primarios. Generalmente las soluciones no son exactas y deben ser corregidas.

2. Estandarizaciones de las soluciones.

2.1. Estandarización de una disolución de NaOH .

El hidróxido sódico sólido puede tener restos de carbonato de sodio. Se prepara una disolución 0,1 M disolviendo una masa de 4 gramos de NaOH disueltos en agua hasta un volumen total de 1 litro en un matraz aforado. La sustancia no es un patrón primario, por lo cual es necesario estandarizar la solución para conocer exactamente su concentración. Se puede valorar con ftalato ácido de potasio, que es un patrón primario, usando fenolftaleína como indicador.

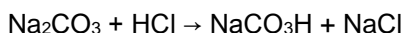
2.2. Estandarización de una disolución de HCl .

Del mismo modo que el NaOH , el ácido clorhídrico no es patrón primario y se debe estandarizar. Para ello, se valora con el patrón primario carbonato de sodio, Na_2CO_3 , empleando fenolftaleína y anaranjado de metilo como indicadores. El viraje de la fenolftaleína se produce cuando el CO_3^{2-} se ha transformado en HCO_3^- . Una disolución 0,1 M se preparará mezclando 3,65 g de HCl , que estará contenido en el volumen calculado teniendo en cuenta la densidad del ácido concentrado disponible, se disolverá con suficiente cantidad de agua hasta completar un matraz aforado con un volumen total de 1 litro.



Experiencias y problemas

Las reacciones serán según:



Se añaden unas gotas de anaranjado de metilo, que vira cuando todo el HCO_3^- se convierte en H_2CO_3 , que se descompone en CO_2 y H_2O .



2.3. Estandarización de una disolución de KMnO_4 .

El permanganato potásico (MnO_4K) no es una sustancia patrón primario y sus disoluciones deben ser estandarizadas para conocer exactamente su concentración. Las sustancias patrones primarios más usadas para la estandarización son el oxalato sódico, el ácido oxálico y el óxido arsenioso. La valoración se realiza en medio ácido fuerte, con lo que el MnO_4^- se reduce a Mn^{2+} . No se utiliza ningún indicador externo, sino que el exceso de permanganato colorea la disolución e indica el punto final de la titulación.

3. Factor de corrección: f.

El factor de corrección, es un valor que cuantifica la cercanía a la concentración teórica de la solución y debe ser lo más próximo posible a 1.

Al multiplicar el volumen real (el empleado en la valoración) por este factor obtenemos el volumen exacto, que es necesario para tener la solución de normalidad exacta deseada. Así:

$$\text{Ve} = \text{fa} \cdot \text{Va}$$

Ve = volumen exacto; **Va** = volumen real (ácido); **fa** = factor (ácido)

Si se llevara a cabo una titulación ácido-base con soluciones de igual normalidad los volúmenes se corresponderían:

$$\text{Va} \cdot \text{fa} = \text{Vb} \cdot \text{fb}$$

Un equivalente gramo es igual a la masa molar dividida la carga del ión por lo tanto M (molaridad)/carga del ión = N (normalidad).

En el punto final, punto de equivalencia ó de neutralización, se habrán puesto en juego un número idéntico de equivalentes puesto que "las neutralizaciones se producen de "equivalente a equivalente", según:

$$\text{Va} \cdot \text{Na} \cdot \text{fa} = \text{Vb} \cdot \text{Nb} \cdot \text{fb}$$

De donde despejando resulta

$$\frac{\text{Va} \cdot \text{fa}}{\text{Vb} \cdot \text{fb}} = \frac{\text{Nb}}{\text{Na}}$$

Como se ve los volúmenes de normalidad exactas son inversamente proporcionales a sus normalidades.

a) El factor de la solución es mayor que 1: $\text{Ve} > \text{Vr}$

Este resultado implica que la solución es más concentrada que lo que se buscaba, por ello para corregirla con el factor habrá que agregar solvente. Luego sabiendo que Ve = volumen exacto o volumen que deberá tener la solución y Va = volumen real:

$$\text{Ve} = \text{V} \cdot \text{f}$$

$\text{Ve} - \text{V}$ = volumen en cm^3 de solvente a agregar.

b) El factor de la solución es menor que 1: $\text{Ve} < \text{Vr}$

Este resultado implica que la solución es más diluida, por lo tanto se deberá agregar soluto. El volumen que se encuentra en exceso será calculado como $= \text{Ve} - \text{V}$. Sabiendo que:

$$\text{Ve} = \text{V} \cdot \text{f}$$

$\text{Ve} - \text{V}$ = volumen en cm^3 de agua que hay en exceso.

Se calcula la cantidad de soluto necesario para agregar a los cm^3 de agua en exceso, según la normalidad de la solución preparada, se agregan a la misma.

a) El factor de la solución es igual a 1: $\text{Ve} = \text{Vr}$

La solución se encuentra correctamente preparada.



4. Desarrollo de la experiencia en el laboratorio

4.1. Primera Parte: acidimetría.

4.1.1. Objetivo del trabajo

Valorar la solución ácida 0,1 N preparada anteriormente en la clase experimental 2.

Realizar titulaciones con una base de concentración y factor conocidos proporcionados por los docentes.

Calcular el factor de corrección de la solución.

4.1.2 Material necesario

Erlenmeyer de 250 cm³, pipeta, bureta, matraz aforado, soporte universal.

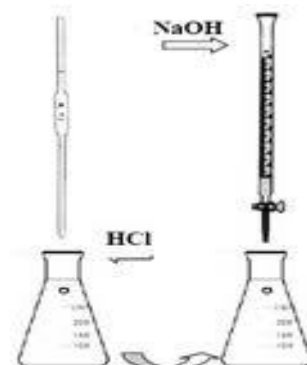
Ácido clorhídrico concentrado, solución alcalina valorada, solución indicadora de fenolftaleína 1 % en etanol.

4.1.3. Técnica operatoria

La solución 0,1 N preparada se titula con una solución de NaOH de normalidad y factor conocidos. Primeramente se procede a limpiar la bureta controlando que no haya pérdida de líquido por el robinete.

A continuación se procede según la figura, se carga la solución alcalina en la bureta y se enrasa al cero, cuidando que no queden burbujas de aire en el pico vertedor de la misma. En cada uno de los erlenmeyer se colocan 10 cm³ de la solución ácida preparada (los volúmenes del HCl deben ser medidos con una pipeta de 10 cm³), seguidamente se agregan 2 o 3 gotas del indicador y se procede a realizar la valoración de la siguiente manera:

Se deja caer lentamente la solución alcalina, mientras se agita el erlenmeyer, hasta que la solución vire al color rosado. Esta coloración deberá permanecer por espacio de 30 segundos. Se lee la cantidad de hidróxido utilizado y se repite la operación, de manera que la valoración se realice por lo menos una vez por cada uno de los integrantes del grupo de trabajo, se promedian los valores desechando aquellos muy distantes y se calcula el factor de corrección.



4.1.4 Cálculos y resultados

a) Calcular los gramos de HCl necesarios según la normalidad y volumen de solución a preparar.

b) Calcular el volumen necesario de HCl de la solución concentrada.

c) Titular la solución de HCl con Na(OH) valorado.

1ra valoración = cm³ NaOH

2da valoración = cm³ NaOH

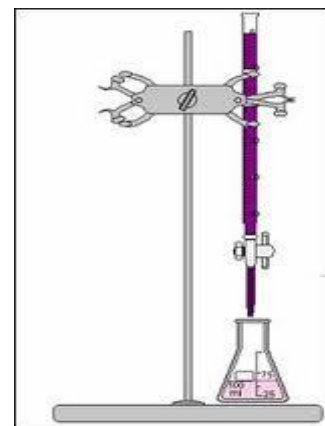
..... = cm³ NaOH

n valoración = cm³ NaOH

Valor Promedio.cm³ NaOH

Cálculo del factor de corrección:

$$\text{Factor} = f_a = \frac{V_b \cdot N_b \cdot f_b}{V_a \cdot N_a}$$



4.1.5. Corrección de la solución

a) El factor de la solución es mayor que 1: $V_e > V_r$

Este resultado implica que la solución es más concentrada que lo que se buscaba, por ello para



Experiencias y problemas

corregirla con el factor habrá que agregar solvente. Luego sabiendo que V_e = volumen exacto o volumen que deberá tener la solución y V_a = volumen real:

$$V_e = V \cdot f$$

$$V_e - V = \text{volumen en cm}^3 \text{ de solvente a agregar.}$$

b) El factor de la solución es menor que 1: $V_e < V_r$

Este resultado implica que la solución es más diluida, por lo tanto se deberá agregar soluto. El volumen que se encuentra en exceso será calculado como $=V_e - V$. Sabiendo que:

$$V_e = V \cdot f$$

$$V_e - V = \text{volumen en cm}^3 \text{ de agua que hay en exceso.}$$

Se calcula la cantidad de soluto necesario para agregar a los cm^3 de agua en exceso, según la normalidad de la solución preparada, se agregan a la misma.

**NO TIRAR LA SOLUCIÓN PREPARADA PORQUE
SERÁ UTILIZADA EN LA SEGUNDA PARTE**

4.2. Segunda parte: alcalimetría

4.2.1. Objetivo del trabajo

Valorar una solución alcalina de concentración desconocida, utilizando la solución ácida valorada en la primera parte Acidimetría.

4.2.2. Técnica operatoria

En este caso se desconoce la concentración de la solución por lo que se deberá efectuar una titulación previa para conocer el orden de la concentración, se procede de la siguiente manera:

Se vierte la solución alcalina en la bureta como lo indica la figura y se la enrasa a cero, luego se toman 10 cm^3 medidos con pipetas de la solución ácida preparada y valorada la clase anterior y se coloca en un erlenmeyer con 2 o 3 gotas de fenolftaleína y se titula con cuidado.

Se pueden presentar dos casos:

a) Que la solución alcalina desconocida sea **más concentrada** que la solución ácida, en cuyo caso el volumen de álcali gastado será menor que el volumen ácido.

b) Que la solución alcalina desconocida sea **aproximadamente igual** o menor, en cuyo caso el volumen de álcali gastado será igual o mayor respectivamente.

Si ocurriera el caso a) se deberá realizar una dilución, para tener mayor exactitud en la titulación, de manera que los volúmenes puestos en juego, tanto de álcali como de ácido sean aproximadamente iguales. Una vez realizada la dilución se procede a efectuar el número de titulaciones que correspondan, se promedian los valores obtenidos y se calcula la concentración de la solución incógnita, teniendo en cuenta la dilución efectuada, tal cual se procedió en la primera parte.

Para el caso b) se procede a realizar las titulaciones que corresponden como en la primera parte.

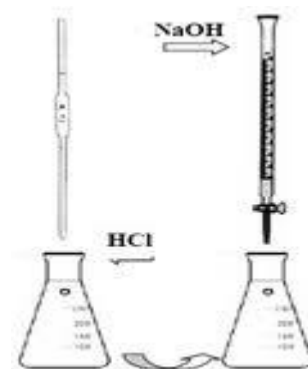
4.2.3. Titulación de la solución para 10 cm^3 de HCl

$$1^{\text{ra}} \text{ titulación} = \dots\dots\dots \text{ cm}^3 \text{ Na(OH)}$$

$$2^{\text{da}} \text{ titulación} = \dots\dots\dots \text{ cm}^3 \text{ Na(OH)}$$

$$\dots\dots\dots = \dots\dots\dots \text{ cm}^3 \text{ Na(OH)}$$

$$n \text{ titulación} = \dots\dots\dots \text{ cm}^3 \text{ Na(OH)}$$





Experiencias y problemas

Valor Promedio=cm³ Na(OH)

4.2.4. Cálculo de la normalidad

En este caso la normalidad obtenida es la normalidad exacta.

$$N_b = \frac{V_a \cdot N_a \cdot f_a}{V_b}$$

Si se diluyó la solución incógnita, la normalidad obtenida deberá multiplicarse por la dilución realizada.

Expresar la concentración de la solución ácida preparada en la clase anterior en todas las unidades físicas y químicas.

4.3. Valoraciones redox

4.3.1. Objetivo del trabajo

Determinar la concentración de una solución de peróxido de hidrógeno, H₂O₂, (agente reductor) por titulación con una solución valorada de permanganato de potasio, KMnO₄, (agente oxidante).

4.3.2. Material Necesario

Bureta, pipetas, 2 erlenmeyer de 250 cm³, matraz aforado, soporte universal, solución de permanganato valorada, agua oxigenada, ácido sulfúrico.

Nota: El material de vidrio que será utilizado en las titulaciones, deberá primeramente ser lavado con solución limpiadora sulfocrómica, a fin de eliminar toda la materia orgánica que pudiera tener adherida.

La solución sulfocrómica consiste en una solución diluida de dicromato de sodio o potasio, (Na₂Cr₂O₇ o K₂Cr₂O₇), en ácido sulfúrico concentrado, es uno de los agentes de limpieza con altísimo poder oxidante que debe utilizarse con precauciones que explicaran los docentes. El anión dicromato es anaranjado rojizo, y a medida que se reduce a catión crómico va quedando verde. Cuando el color de la solución es verde botella, ya no posee poder oxidante y debe desecharse.

4.3.3. Técnica operatoria

La solución de KMnO₄ valorada y la de ácido sulfúrico diluido ¼ serán provistas por los docentes.

Se colocan en un erlenmeyer 10 cm³ de la solución de H₂O₂ cuya concentración se va a determinar y se le agregan 5 cm³ de SO₄H₂ diluido 1/4.

Se procede en forma inmediata a la titulación con KMnO₄ hasta una tenue coloración rosada persistente.

1. Se toma el valor promedio de los valores aproximados.
2. Se calcula la normalidad del peróxido de hidrógeno.

Cambio de color (autoindicadores): A veces una de las sustancias que intervienen en la valoración sufre un cambio de color que indica cuándo ha concluido el proceso de titulación. Estas sustancias reciben el nombre de autoindicadores; por lo tanto, cuando se está en presencia de ellas, no hace falta agregar ningún indicador químico.

Esta situación es frecuente en valoraciones redox, por ejemplo, el Mn del permanganato de potasio, reacciona desde el producto al reactivo mediante la variación de los estados de oxidación y los compuestos se aprecian por sus diferentes colores.

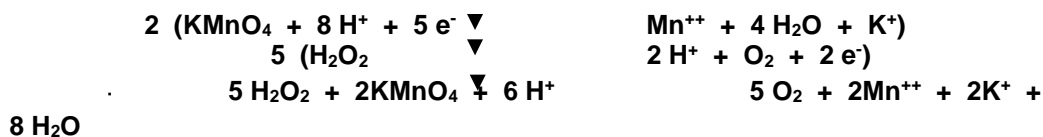
4.3.4. Cálculos y resultados

1. Escribir las semi reacciones de oxidación y reducción y la reacción total.
2. Calcular la normalidad.
3. Calcular la concentración en g/l.
4. Calcular la molaridad.
5. Calcular la concentración en volúmenes.



Experiencias y problemas

4.3.5. Reacciones

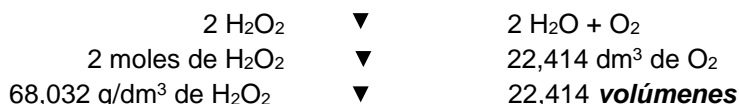


Cálculo de la normalidad

$$N_{ox} \times f_{ox} \times V_{ox} = N_{red} \times f_{red} \times V_{red}$$

4.3.6. Cálculo de la concentración expresada en volúmenes

Teniendo en cuenta el siguiente equilibrio:



Para el cálculo será:



5. Desarrollo de problemas tipo

5.1. Problemas de titulación

1- En una reacción ácido-base se utilizaron en promedio:

1) HCl $V_a = 10 \text{ cm}^3$ $C_a = 0,1 \text{ N}$ $f_a = 0,97$

2) Na(OH) $V_b = 11 \text{ cm}^3$ $C_b = ?$

¿Cuál es la concentración del hidróxido de Na, expresado en normal?

a) Por la ecuación de equivalencia: $V_b \times N_b \times f_b = V_a \times N_a \times f_a$

Dónde:

V_b y V_a = Volumen del hidróxido y del ácido respectivamente

N_b y N_a = Normalidad del hidróxido y del ácido respectivamente

f_b y f_a = Factores de corrección hidróxido y del ácido respectivamente

Se recuerda que:

$$N_{ex.} = N \cdot f$$

$$N_b = \frac{V_a \cdot N_a \cdot f_a}{V_b} = \frac{10 \text{ cm}^3 \cdot 0,1 \text{ N} \cdot 0,97}{11 \text{ cm}^3} = 0,088 \text{ N} \quad \text{Por lo tanto } C_b = \underline{0,088 \text{ N}}$$

Como ejercitación, expresar esta concentración en todas las unidades químicas y en % m/m so /sn.

En los problemas resueltos y propuestos, aparecen **valores de factores exagerados** que no son frecuentes de encontrar en la práctica habitual cuando se valoran distintos tipos de soluciones.

5.2. Corrección del factor

1- Corregir la concentración de una solución de HCl de concentración $C = 0,2 \text{ N}$ y volumen $V = 650 \text{ cm}^3$ si su factor es $f = 1,2$.

Para ello se define V_e = volumen exacto y es el volumen en que tendría que encontrarse la



Experiencias y problemas

cantidad de soluto que se halla en la solución para que el factor sea igual a 1.

Luego:
$$Ve = Vr \cdot f \quad \nabla \quad Ve = 650 \text{ cm}^3 \times 1,2 = 786,5 \text{ cm}^3$$

Vr = volumen real

f = factor del ácido o de la base.

Si se tienen 650 cm³ de solución, el volumen exacto es de 786,50 cm³ para que el factor sea igual a la unidad, habrá que agregar a la solución 136,50 cm³ de solvente, según:

$$Ve - Vr = (786,50 - 650) \text{ cm}^3 = 136,50 \text{ cm}^3$$

2- Corregir el factor de una solución de Na(OH) si el volumen de la misma es de 700 cm³, su concentración es $C = 2 \text{ N}$ y el $f_b = 0,88$

Como se ha explicado en problemas anteriores:

$$Ve = Vr \times f_b = 700 \text{ cm}^3 \times 0,88 = 616 \text{ cm}^3$$

$$Vr - Ve = (700 - 616) \text{ cm}^3 = 84 \text{ cm}^3$$

Para que el factor fuese igual a la unidad ($f = 1$), habría que quitar de la solución 84 cm³ de solvente. Si bien ello es posible, la metodología a emplear no es sencilla. Es más simple calcular el soluto necesario para que el solvente que se halla en exceso esté a una concentración 2 N de hidróxido de sodio. Procediendo en consecuencia se tiene:

1 N Na(OH) ▽	40 g/cm ³
2 N Na(OH) ▽	80 g/cm ³

Si para preparar 1000 cm³ de sn es necesario . 80 g de Na(OH)
para preparar 84 cm³ de sn es necesario . $x = 6,72 \text{ g}$ de Na(OH)

Por lo tanto disolviendo 6,72 g de Na(OH), el factor se corrige a 1.

3- Corregir el factor de una solución de 500 cm³ de HCl, si su concentración es de 0,1 N y su factor $f=0,90$. Si para ello se tiene una solución de HCl más concentrada de 220 g/dm³, ¿Cuánto de esta última solución será utilizada?

$$Ve = Vr \times f_a = 500 \text{ cm}^3 \times 0,90 = 450 \text{ cm}^3.$$

Procediendo de idéntica forma que en el problema anterior, se tendrá que adicionar soluto, como para que los 50 cm³, de solvente en exceso conformen una solución 0,1 N. Lo que se deberá tener en cuenta es que el soluto se halla en una solución más concentrada.

1 N HCl	36,5 g/dm ³ .
0,1 N HCl	3,65 g/dm ³ .

Si para preparar 1000 cm³ de sn 0,1 N . 3,65 g/dm³ de HCl
preparar 50 cm³ de sn 0,1 N . $x = 0,1825 \text{ g}$ de HCl

El soluto necesario se halla en:

220 g de HCl	1000 cm ³
0,1825 g de HCl	$x = 0,8295 \text{ cm}^3$

4- Corregir el factor de una solución de HCl cuyo volumen es $V_a = 480 \text{ cm}^3$, cuya concentración $C = 0,6 \text{ N}$ y su factor $f_a = 0,736$. Para ello se dispone de una solución del mismo ácido cuya concentración es de $C = 3,2 \text{ N}$. ¿Qué cantidad de esta última solución habrá que adicionar?

a) Usando el criterio que se venía desarrollando:
$$Ve = Vr \times f$$

Ve = Volumen exacto del ácido (a calcular)

Vr = Volumen real del ácido (480 cm³)

f = factor del ácido (0,736)

$$Ve = Vr \times f_a = 480 \text{ cm}^3 \times 0,736 = 353,28 \text{ cm}^3.$$

$$V \text{ exceso} = Ve - Vr = (480 - 353,28) \text{ cm}^3 = 126,72 \text{ cm}^3$$

Esto significa que en realidad se tiene una solución de $V = 353,28 \text{ cm}^3$ con factor correcto ($f = 1$) y un exceso de agua $V = 126,72 \text{ cm}^3$. Se debe ahora calcular el soluto que se agregará para



Experiencias y problemas

transformar este volumen de agua que está en exceso, en una solución de $C = 0,6 \text{ N}$ y $f_a = 1$.

$$\begin{array}{rcl} 1 \text{ N} & \cdot & 36,5 \text{ g/dm}^3 \\ 0,6 \text{ N} & \cdot & x = 21,9 \text{ g/dm}^3 \\ 2,19 \text{ g} & \cdot & 1000 \text{ cm}^3 \\ 2,77 \text{ g} & \cdot & 126,72 \text{ cm}^3 \\ 1 \text{ N} & \cdot & 36,5 \text{ g/dm}^3 \\ 3,2 \text{ N} & \cdot & x = 116,8 \text{ g/dm}^3 \end{array}$$

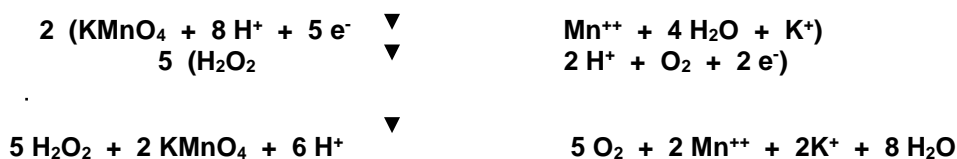
Si 1000 cm^3 de Sn contiene $116,8 \text{ g}$ de soluto:

$$\begin{array}{rcl} 116,8 \text{ g} & \cdot & 1000 \text{ cm}^3 \\ 2,77 \text{ g} & \cdot & x = 23,71 \text{ cm}^3 \end{array}$$

Este volumen $V = 23,71 \text{ cm}^3$ es el que contiene los $2,77 \text{ g}$ de HCl que corregirían el factor a uno $f=1$ en la solución original; pero al observar detenidamente surge que este volumen representa un 5% del volumen original y su agregado (como es una solución acuosa) contribuye no solo con soluto sino con solvente y entonces el factor no podrá corregirse a $f = 1$ por este método.

5. Si 180 cm^3 de H_2O_2 decoloran completamente $1,2 \text{ g}$ de KMnO_4 . ¿Qué cantidad de peróxido se necesitará para decolorar completamente $V = 200 \text{ cm}^3$ de KMnO_4 de concentración $C = 0,2 \text{ N}$? Plantee las ecuaciones redox que crea conveniente. Expresé además la concentración del H_2O_2 en volúmenes.

En primer lugar se deben plantear las semi reacciones correspondientes a la oxidación y a la reducción:



En segundo lugar obtener las masas moleculares para poder operar estequiométricamente:

$$5 \text{H}_2\text{O}_2 = 170 \text{ g}$$

$$2 \text{KMnO}_4 = 316 \text{ g}$$

$$\begin{array}{ccc} \text{Así:} & \begin{array}{c} 316 \text{ g de KMnO}_4 \\ 1,2 \text{ g de KMnO}_4 \end{array} & \begin{array}{c} 170 \text{ g de H}_2\text{O}_2 \\ x = 0,64 \text{ g de H}_2\text{O}_2 \end{array} \end{array}$$

Luego se calcula la cantidad de KMnO_4 que hay en 200 cm^3 de solución de concentración $C = 0,2 \text{ N}$.

$$\begin{array}{ccc} 1 \text{ N de KMnO}_4 & \downarrow & 31,6 \text{ g/dm}^3 \\ 0,2 \text{ N de KMnO}_4 & \downarrow & x = 6,32 \text{ g/dm}^3 \\ 1000 \text{ cm}^3 & \downarrow & 6,32 \text{ g KMnO}_4 \\ 200 \text{ cm}^3 & \downarrow & x = 1,264 \text{ g KMnO}_4 \end{array}$$

Por estequiometria:

$$\begin{array}{ccc} 1,200 \text{ g de KMnO}_4 & \longrightarrow & 0,64 \text{ g de H}_2\text{O}_2 \\ 1,264 \text{ g de KMnO}_4 & \longrightarrow & x = 0,67 \text{ g de H}_2\text{O}_2 \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} 0,64 \text{ g de H}_2\text{O}_2 & \longrightarrow & 180 \text{ cm}^3 \text{ de H}_2\text{O}_2 \\ 0,67 \text{ g de H}_2\text{O}_2 & \longrightarrow & x = 188,5 \text{ cm}^3 \text{ de H}_2\text{O}_2 \end{array}$$

Será necesario $188,5 \text{ cm}^3$ de peróxido para decolorar completamente los 200 cm^3 de permanganato de concentración $C = 0,2 \text{ N}$.

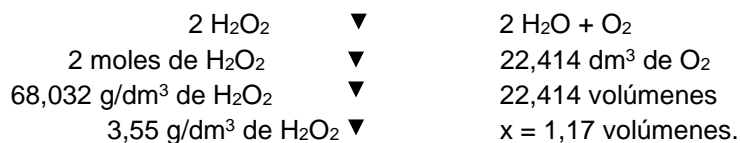
Para expresar la concentración del peróxido en volúmenes procedemos de la siguiente forma:

$$\begin{array}{ccc} 180 \text{ cm}^3 \text{ de H}_2\text{O}_2 & \longrightarrow & 0,64 \text{ g de H}_2\text{O}_2 \\ 1000 \text{ cm}^3 \text{ de H}_2\text{O}_2 & \longrightarrow & x = 3,55 \text{ g de H}_2\text{O}_2 \end{array}$$



Experiencias y problemas

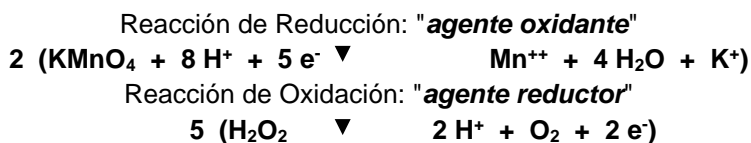
Ahora teniendo en cuenta el siguiente equilibrio:



6. Si un volumen V = 24 cm³ de una solución de H₂O₂ de concentración 1,7% m/v (so/sn) decoloran completamente 32 cm³ de una solución de KMnO₄ expresar:

1. Las reacciones de oxidación, reducción e identificar al agente oxidante y al agente reductor.
2. La concentración del oxidante en Normalidad y Molaridad.
3. Planteo de las semi-reacciones de oxidación y reducción.

Punto 1



Reacción general:



Punto 2

La concentración del oxidante en Normalidad puede hallarse de dos maneras:

Aplicando a) la fórmula de neutralización y b) por estequiometría.

a) Por fórmula:

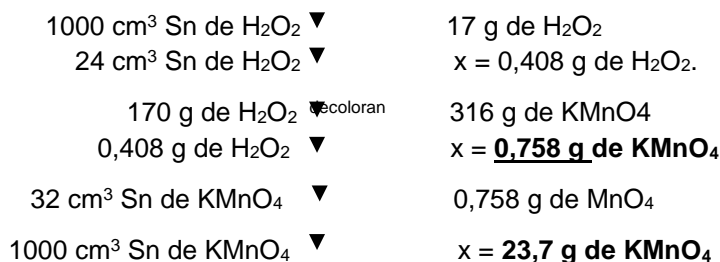
Teniendo en cuenta los datos del problema correspondientes al reductor, tenemos que:

$$\begin{aligned}
 1,7 \% \text{ m/v (so/sn)} &\text{ equivalen a } 17 \text{ g/dm}^3 \\
 1 \text{ N} &\text{ } \quad \quad \quad 17 \text{ g/dm}^3 \\
 N_{\text{e red}} = N_{\text{red}} \cdot f_{\text{red}} = 1 \text{ N} &\quad \quad \quad V_{\text{red}} = 24 \text{ cm}^3
 \end{aligned}$$

Aplicando la fórmula $N_{\text{ox}} \times f_{\text{ox}} \times V_{\text{ox}} = N_{\text{red}} \times f_{\text{red}} \times V_{\text{red}} \quad N_{\text{e ox}} =$

$$\frac{N_{\text{e red}} \times V_{\text{red}}}{V_{\text{ox}}} = \frac{1 \text{ N} \times 24 \text{ cm}^3}{32 \text{ cm}^3} = 0,75 \text{ N}$$

b) Por estequiometría: mediante las masas moleculares de la reacción general se tiene:



Con la concentración en g/dm³ calculamos la normalidad del oxidante

$$\begin{aligned}
 31,6 \text{ g KMnO}_4/\text{dm}^3 &\text{ } \quad \quad \quad 1 \text{ N} \\
 23,7 \text{ g KMnO}_4/\text{dm}^3 &\text{ } \quad \quad \quad x = 0,75 \text{ N}
 \end{aligned}$$

Para calcular la Molaridad, teniendo en cuenta la concentración del oxidante en g/dm³ se tiene:

$$\begin{aligned}
 158 \text{ g/dm}^3 \text{ de KMnO}_4 &\text{ } \quad \quad \quad 1 \text{ M} \\
 23,7 \text{ g/dm}^3 \text{ de KMnO}_4 &\text{ } \quad \quad \quad x = 0,15 \text{ M}
 \end{aligned}$$

De la otra forma sería: teniendo en cuenta la normalidad del oxidante hallada por fórmula se plantea lo siguiente



Experiencias y problemas

1 N ▼ 31,6 g/dm³ de KMnO₄
0,75 N ▼ x = 23,7 g/dm³ de KMnO₄.

A partir de la concentración en g/dm³ calculamos la Molaridad:

158 g/dm³ de KMnO₄ ▼ 1 M
23,7 g/dm³ de KMnO₄ ▼ x = 0,15 M

6. Problemas propuestos

1- Se dispone de una solución de OHNa de C=365 g/dm³ para corregir el factor de una solución de NaOH de concentración 0,1 N y f=0,976. Indique la cantidad de soluto a agregar. Volumen de la solución = 880 cm³.

2- Para corregir el factor de una solución de KOH se dispone de 2 g de soluto. Se desea conocer si los mismos serán suficientes para corregir una solución de volumen 680 cm³; C= 1,8 N y f=0,87.

3- Se tiene una solución de NaOH cuyo volumen es de 764 cm³ su normalidad de 6,5 N y f= 0,76. Se desea corregir su factor. Se dispone del solvente o soluto necesario.

4- Se tiene una solución de NaOH de concentración 0,1 N y f = 0,867 cuyo volumen es de 220 cm³. Que cantidad de soluto habrá que agregar para corregir el factor si se dispone de una solución más concentrada de NaOH de C=2 % m/m so/sn.

5- Corregir el factor de una solución de HCl de concentración 0,1 N y f=1,123. Indique que cantidad se deberá agregar si el Volumen de la solución = 760 cm³.

6- Para corregir el factor de una solución de KOH se dispone de 20 g de solvente. Se desea conocer si los mismos serán suficientes para corregir una solución de volumen 650 cm³; C= 1,8 N y f=1,287

7- Se tiene una solución de ácido sulfúrico cuyo volumen es de 764 cm³ su normalidad de 3,5 y factor 1,276. Se desea corregir su factor. Se dispone de una solución de C=755,1 g/dm³ y solventes necesarios.

8- Se tiene una solución de hidróxido de sodio de concentración 0,1 N y f = 1,367 cuyo volumen es de 220 cm³. Que cantidad de solvente habrá que agregar para corregir el factor.

9- Corregir el factor de una solución de hidróxido de sodio de concentración 0,4 M y f=0,976. Indique la cantidad de soluto a agregar. El volumen de la solución es de 580 cm³.

10- Se desea corregir el factor de una solución de hidróxido de calcio, de volumen 880 cm³; C=1,8M y f= 0,77 ¿serán suficientes 3,45 g de soluto para corregir la solución?

11- Se tiene 123 cm³ de una solución de NaOH 2,2 M y factor 0,76. Se desea corregir su factor. ¿Qué cantidad de soluto habrá que agregar?

12- Se tiene una solución de NaOH de concentración 2,1 N y f = 0,888 cuyo volumen es de 1.220 cm³. Que cantidad de soluto habrá que agregar para corregir el factor.

13- Expresar la concentración en todas las unidades químicas de las siguientes soluciones:

1. K NO ₃	C= 12 % m/m (Sto/Sn)	d = 1,0762 g/cm ³
2. CuCl ₂	C= 86 g/dm ³	d = 1,075 g/cm ³
3. MgCl ₂	C= 13,19 % m/m (Sto/Sn)	d = 1,0989 g/cm ³
4. ClH	C= 83,01 g/dm ³	d = 1,0376 g/cm ³

14- En una reacción de neutralización ácido-base de hidróxido de magnesio Mg(OH)₂ con HCl, se hallaron los siguientes resultados:



Experiencias y problemas

1. $V = 60 \text{ cm}^3$ $C = 2 \text{ N}$ $V_a = 40 \text{ cm}^3$ $Ca = ?$
2. $V = 100 \text{ cm}^3$ $C = 3 \text{ M}$ $V_a = 80 \text{ cm}^3$ $Ca = ?$
3. $V = 70 \text{ cm}^3$ $C = 145 \text{ g/dm}^3$ $V_a = 65 \text{ cm}^3$ $Ca = ?$

Expresar para cada caso la concentración del ácido en N, M, m y fracciones molares.

15- Se debe corregir el factor de una solución de HCl $C = 1 \text{ N}$ y $f = 0,75$, $V = 250 \text{ cm}^3$. Se dispone para ello de otra solución de HCl de $C = 3 \text{ N}$. Realizar los cálculos necesarios.

16- Los resultados de la tabla se obtuvieron al valorar una solución de Ca(OH)_2 con HNO_3 $0,5 \text{ N}$ $f = 0,9855$. Determine la concentración de la base y exprese el resultado en las unidades químicas: N, M, g/dm^3 .

Ácido (cm^3)	Base (cm^3)	Ácido (cm^3)	Base (cm^3)
10	9,8	10	9,9
10	9,7	10	9,7
10	7,9	10	8,9
10	9,6	10	9,5

17- Al valorar una solución de Al(OH)_3 con H_2SO_3 $0,1 \text{ N}$ $f = 1,0098$ se obtuvieron los resultados de la tabla. Exprese la concentración de la base en todas las unidades químicas.

Ácido (cm^3)	Base (cm^3)	Ácido (cm^3)	Base (cm^3)
10	8,8	10	8,9
10	8,7	10	9,7
10	7,9	10	8,9
10	8,6	10	8,5

22- ¿Cuál es la concentración de una solución de H_2O_2 , expresada en volúmenes, si al valorar con KMnO_4 $\text{N}=1$ y $f = 0,997$ se gastan los valores de la tabla. Exprese las semi reacciones de oxidación y reducción que se llevan a cabo.

Oxidante (cm^3)	Reductor (cm^3)	Ácido (cm^3)	Oxidante (cm^3)	Reductor (cm^3)	Ácido (cm^3)
15,0	10	5	11,9	10	5
14,7	10	5	14,9	10	5
13,2	10	5	14,8	10	5
14,9	10	5	15,1	10	5

23- Una solución de KMnO_4 cuya concentración es de $0,316 \text{ g/dm}^3$ ha sido utilizada para valorar una solución de H_2O_2 . En sucesivas titulaciones se han gastado:

Oxidante (cm^3)	Reductor (cm^3)	Ácido (cm^3)	Oxidante (cm^3)	Reductor (cm^3)	Ácido (cm^3)
10	9,0	5	10	6,6	5
10	9,7	5	10	9,6	5
10	9,2	5	10	9,5	5
10	9,9	5	10	9,1	5

Plantee las ecuaciones redox y exprese la concentración del H_2O_2 en: Volúmenes; M; N y g/dm^3 .

20 -¿Qué cantidad de solución de H_2O_2 de concentración $C = 18$ volúmenes se necesitará para decolorar completamente?:

- a) 200 cm^3 de Sn de KMnO_4 de concentración igual a $30 \text{ \% m/v (so/sn)}$
- b) 70 cm^3 de Sn de KMnO_4 de concentración $C = 3 \text{ M}$
- c) 33 cm^3 de Sn de KMnO_4 de concentración $C = 108 \text{ g/dm}^3$

Expresar la concentración de una solución de H_2O_2 de 18 volúmenes en N, M, g/dm^3 y \% m/v so/sn .

21- Se necesita conocer la concentración de una solución de H_2O_2 si $V = 108 \text{ cm}^3$ de esta decoloran completamente 200 cm^3 de KMnO_4 de concentración $C = 0,2 \text{ N}$. Plantee las reacciones correspondientes.

22- Un volumen $V = 26 \text{ cm}^3$ de permanganato de potasio $0,63 \text{ M}$ son decolorados por $V = 15 \text{ cm}^3$ de una solución de H_2O_2 . Calcular la N, M, y la concentración en volúmenes de la solución de H_2O_2

23- Un volumen $V = 12 \text{ cm}^3$ de una solución de H_2O_2 de concentración $C = 17 \text{ g/dm}^3$ decoloran completamente 32 cm^3 de una solución de KMnO_4 . Calcular la concentración del oxidante en: N, M y g/dm^3



Experiencias y problemas

- 24- Un volumen $V = 80 \text{ cm}^3$ de H_2O_2 decoloran completamente 1,2 g de KMnO_4 . ¿Qué cantidad de peróxido será necesaria para decolorar completamente 200 cm^3 de KMnO_4 de concentración $C = 0,2 \text{ N}$?
- 25- Un volumen $V = 100 \text{ cm}^3$ de peróxido de Hidrógeno de concentración igual a $C = 10$ volúmenes decoloran un volumen $V = 80 \text{ cm}^3$ de NaMnO_4 . ¿Cuál es la concentración en N , M y g/dm^3 de la solución de NaMnO_4 ? Indicar las semi-reacciones de oxidación y reducción que tienen lugar.
- 26- Expresar la concentración de una solución oxidante (NaMnO_4) en g/dm^3 ; N , M si es valorada con H_2O_2 0,5 volúmenes. Datos de la titulación: $V_{\text{ox}} = 16 \text{ cm}^3$; $V_{\text{red}} = 10 \text{ cm}^3$.

7. Cuestionario

1. Complete las definiciones de los siguientes términos:

En el análisis volumétrico, lase determina midiendo su capacidad de reacción con Esta solución, es de..... capaz de reaccionar, completamente con la sustancia que se analiza. La valoración o..... implica conocer el requerido para completar la reacción con el analito, contenido en un conocido de muestra. Esto se consigue en el

El punto de equivalencia o punto estequiométrico es

..... se trata de un punto teórico. En la práctica se lo puede apreciar observando cambios físicos que ocurren en el de la valoración.

Cuando el punto final y el de equivalencia no coinciden, la diferencia se llama

2. ¿Cómo define oxidación y reducción?
3. ¿Cuál es la justificación para agregar ácido sulfúrico diluido?