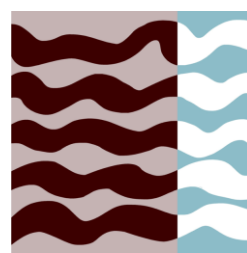


# Práctica 4: Termoquímica: Valoraciones

Ingeniería agrónoma grado en hortofruticultura y  
jardinería



Universidad  
Politécnica  
de Cartagena



**ETSIA**  
Cartagena

Jorge Cerezo Martínez

## Objetivos

Comprender el fundamento de las valoraciones químicas. Aplicar la metodología a distintos tipos de valoraciones: de precipitación, ácido-base y redox. La valoración de precipitación servirá para la determinación de cloruros de una muestra de agua. La valoración ácido-base se aplicará a la determinación de carbonatos y bicarbonatos del agua. En la valoración redox se determina el contenido de peróxido de hidrógeno de un agua oxigenada comercial.

## Fundamento teórico

Una valoración (o titulación, o volumetría) es una operación química en la que se produce una reacción por adición paulatina de uno de los reactivos (valorante) desde una bureta, estando el otro reactivo en el vaso receptor. El punto de equivalencia de la valoración es el momento de la adición en el que se han añadido desde la bureta los moles exactos de valorante que han de reaccionar con el total de moles del otro reactivo que hay en el vaso receptor.

El objetivo de las volumetrías es determinar la concentración de uno de los reactivos (el del vaso). Para ello, se ha de disponer de una forma de detectar el punto de equivalencia. La forma más sencilla es por un cambio de color. En muchas ocasiones el cambio de color se debe a una tercera sustancia, un indicador, que cambia de color cuando la reacción se ha completado. Otras veces, el exceso de valorante en el vaso receptor tras el punto de equivalencia es el que proporciona el color (cuando el valorante es coloreado)

Si la estequiometría de la reacción es 1:1, en el punto de equivalencia se cumple que el número de moles que hemos echado desde la bureta (reactivo A) coincide con los que hay en el vaso (reactivo B). Si tenemos una estequiometría diferente, podemos decir que el número de equivalentes químicos del reactivo A coincide con los de reactivo B:

$$N^{\circ} \text{ eq (A)} = N^{\circ} \text{ eq (B)}$$

Sustituyendo el número de equivalentes por Normalidad-volumen:

$$N_A \cdot V_A = N_B \cdot V_B$$

Ésta es la expresión general que se cumple en cualquier volumetría. En ella, conocemos la normalidad del reactivo A (en bureta) y el volumen de reactivo utilizado y también conocemos el volumen de reactivo B que pusimos en el vaso, por lo que podemos deducir la normalidad del reactivo B.

Una práctica habitual cuando se toma muy poca cantidad de reactivo a valorar es añadir agua destilada en el vaso, para ver con más nitidez el punto de equivalencia. Este hecho no altera el resultado de la valoración, ya que el producto  $N \cdot v$  no cambia.

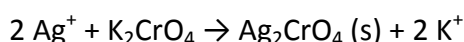
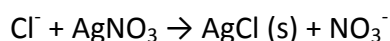
Hay tantos tipos de valoraciones como tipos de reacciones químicas: valoraciones ácido-base, redox, de precipitación, complexométricas,...

## Experiencia

### **1.- DETERMINACIÓN DE CLORUROS EN AGUA**

La determinación cuantitativa de cloruros que vamos a realizar, está basada en una volumetría de precipitación. El resultado se calcula a partir del volumen de disolución de nitrato de plata, de concentración conocida, empleado para precipitar la totalidad de cloruros en forma de cloruro de plata. El punto final de la valoración se pone de manifiesto según el método de Mohr, consistente en la formación de un segundo precipitado de distinto color, en este caso será la precipitación de cromato de plata, de coloración roja, debido a la reacción de la plata en exceso con el cromato potásico, añadido como indicador.

Las reacciones que tienen lugar son:



### **Procedimiento**

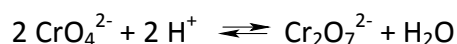
Se toman 100 mL de agua del grifo en un erlenmeyer. Añadimos 6 gotas de la solución indicadora de cromato potásico y procedemos a valorar con la disolución de nitrato de plata, añadiendo ésta lentamente y agitando, hasta que se produzca un cambio en la coloración que se mantenga estable.

Realizar la valoración por triplicado, enrasando la bureta en el cero al principio de cada valoración.

### **Observaciones**

A) Las valoraciones por el método de Mohr suelen realizarse a temperatura ambiente. Las temperaturas altas aumentan considerablemente la solubilidad del cromato de plata, descendiendo por tanto su sensibilidad como indicador para esta valoración.

B) Debe prestarse atención a la acidez del medio a causa del equilibrio:



que se desplaza a la derecha al aumentar la concentración de protones. Dado que el dicromato de plata ( $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) es mucho más soluble que el cromato de plata ( $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ ) la reacción del indicador requerirá cantidades mayores de ion  $\text{Ag}^+$ , introduciendo una causa de error. Si el medio es fuertemente alcalino, hay peligro de que precipite el óxido de plata de acuerdo con:



Por tanto la determinación de cloruros por el método de Mohr debe realizarse a pH neutro o próximo a él (pH de 7 a 9).

Si el pH es algo ácido se adiciona una espátula de bicarbonato sódico ( $\text{NaHCO}_3$ ) hasta que no se produzca efervescencia.

### Reactivos

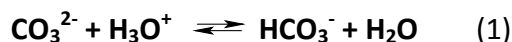
Nitrato de Plata ( $\text{AgNO}_3$ ) de 5 g/L.

Cromato Potásico ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) al 10%

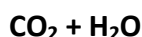
Bicarbonato sódico ( $\text{NaHCO}_3$ ) sólido

## 2.- DETERMINACIÓN DE CARBONATOS Y BICARBONATOS EN AGUA. ALCALINIDAD

La determinación conjunta de carbonatos y bicarbonatos se realiza mediante una volumetría de neutralización basada en las siguientes reacciones:



□



El primer punto de equivalencia de un carbonato tiene lugar a un pH ligeramente mayor que 8. Como el margen de viraje de la fenolftaleína está entre 8 y 9,6 se emplea ésta para determinar la mitad de los carbonatos de acuerdo con la reacción (1).

Si se adiciona anaranjado de metilo, cuya zona de viraje se encuentra entre 3,1 y 4,4 se puede llegar al punto de equivalencia de la reacción (2), correspondiente a la valoración de la otra mitad de los carbonatos, más los bicarbonatos.

### Procedimiento

Se echan 100 mL de muestra en un erlenmeyer de 500 mL añadiéndose 2 gotas de fenolftaleína, y valoramos con la disolución de HCl hasta que desaparezca la coloración rojiza.

Se añaden 2 ó 3 gotas de anaranjado de metilo y se continúa la valoración con la disolución de HCl hasta coloración anaranjada. Realizar la valoración por triplicado.

### Observaciones

Las muestras de agua objeto del análisis pueden incluir el ión hidroxilo,  $\text{OH}^-$ , junto a los citados  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{HCO}_3^-$ , constituyendo en su conjunto la alcalinidad total de la misma.

En caso de existencia de  $\text{OH}^-$  su valoración queda incluida en el primer punto de equivalencia, viraje de la fenolftaleína, junto a la mitad de los carbonatos.

Por tanto en función de los valores relativos de los volúmenes  $V_1$  y  $V_2$  de reactivo valorante, HCl 0,1 N, pueden presentarse las siguientes situaciones:

$V_1$  = Volumen del primer punto de equivalencia

$V_2$  = Volumen del segundo punto de equivalencia.

A) - Si  $V_1 < V_2$ : Es despreciable la  $[\text{OH}^-]$  y las especies presentes serán  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{HCO}_3^-$ .

B) - Si  $V_1 > V_2$ : Es despreciable la  $[\text{HCO}_3^-]$  y estarán presentes los iones  $\text{OH}^-$  y  $\text{CO}_3^{2-}$ .

C) - Si  $V_1 = V_2$ : Son despreciables las  $[\text{OH}^-]$  y  $[\text{HCO}_3^-]$ , existiendo únicamente  $\text{CO}_3^{2-}$ .

### Reactivos

Indicador fenolftaleína

Indicador Anaranjado de metilo

Ácido Clorhídrico (HCl) 0,1 N

### 3.- VALORACIÓN REDOX. DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DEL AGUA OXIGENADA

Se trata de determinar la concentración de peróxido de hidrógeno en un agua oxigenada comercial, mediante una volumetría redox con permanganato potásico, ya que en medio ácido el permanganato oxida al peróxido de hidrógeno según el proceso:



### Procedimiento

Se toman 50 ml de agua oxigenada y se echan en el matraz aforado diluyéndola con agua hasta completar los 100 c.c. Esta disolución servirá como disolución de partida para todos los grupos.

Se toman 2ml de la disolución diluida, preparada anteriormente y se echan en un erlenmeyer, al que se añaden 75 ml de la disolución de ácido sulfúrico.

Se valora con disolución de permanganato potásico, hasta que la disolución del erlenmeyer adquiera un color violeta permanente. Realizar la valoración por triplicado.

### Reactivos

KMNO<sub>4</sub> 0,1N

Agua oxigenada comercial

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 3% en volumen

Materiales

- Bureta
- Pipeta
- Pinza
- Probeta
- Embudo
- Erlenmeyer de 500 ml
- Soporte
- Matraz aforado de 100 ml
- Reactivos
  - $\text{AgNO}_3$  de 5 g/L
  - $\text{K}_2\text{CrO}_4$  al 10%
  - $\text{NaHCO}_3$  (s)
  - Indicador fenolftaleína
  - Indicador Anaranjado de metilo
  - Ácido Clorhídrico (HCl) 0,1 N
  - $\text{KMNO}_4$  0,1N
  - Agua oxigenada comercial
  - $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 3% en volumen

**1.- Determinación de cloruros en agua**

Rellene la siguiente tabla:

1ª lectura	2ª lectura	3ª lectura	Volumen medio	$[\text{AgNO}_3]$	N	$[\text{Cl}^-]$
5.12	4.7	4.8	4.6	0.02 mol/l		0.035

Resultado.

$$[\text{Cl}^-] = \boxed{0.035 \text{ mol/l}}$$

**2.- Determinación de carbonatos y bicarbonatos en agua. Alcalinidad**

Volumen de muestra: \_\_\_\_\_

	1 <sup>er</sup> Pto. de equiv. (fenolftaleína)	2 <sup>o</sup> Pto. de equiv. (naranja de metilo)
1 <sup>a</sup> lectura	4	5.7
2 <sup>a</sup> lectura	3.9	6.0
3 <sup>a</sup> lectura	3	6.2
Volumen medio	$V_1 = 3.63$	$V_2 = V_T - V_1 = 6.17$

 $V_T$  = Volumen total gastado por la fenolftaleína + naranja de metilo