

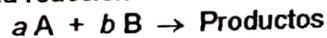
QUÍMICA ANALÍTICA

INTRODUCCIÓN A LAS TÉCNICAS VOLUMÉTRICAS

1. Nociones generales sobre volumetría

La volumetría comprende un conjunto de técnicas analíticas en las que la cantidad de analito (A) presente en una muestra es calculada a partir del volumen de una solución de reactivo (B), de concentración exactamente conocida, necesario para reaccionar estequiométricamente con una cantidad exactamente conocida de muestra.

Para ello una cantidad de muestra exactamente medida (por pesada en balanza analítica si se trata de una muestra sólida, o con una pipeta de doble aforo si es una solución) es colocada en un matraz Erlenmeyer y disuelta en agua, si se trata de un sólido. Entonces, desde una bureta se agrega de a gotas una solución del reactivo de concentración C_B sobre la solución de la muestra, agitando constantemente, hasta que la reacción



se produzca estequiométricamente, o sea hasta que hayamos agregado b mmoles de B por cada a mmoles de A. Designemos $V_{B,pe}$ al volumen de reactivo necesario para alcanzar ese punto; entonces aplicamos el siguiente razonamiento estequiométrico elemental:

$$b \text{ mmoles de B} \sim a \text{ mmoles de A}$$

$$V_{B,pe} C_B \text{ mmoles de B} \sim x = (a/b) V_{B,pe} C_B \text{ mmoles de A}$$

La operación recibe el nombre de *titulación*, y el punto de la titulación en que hemos adicionado el volumen de reactivo necesario para reaccionar estequiométricamente con el analito se llama *punto de equivalencia* (pe).

De lo hasta ahora dicho surgen los siguientes requisitos básicos para un método volumétrico:

- Seguridad acerca de la estequiometría de la reacción, o sea conocer con certeza total cuantos mmoles de reactivo reaccionan con cada mmol de analito.
- Disponer de un método para detectar en que punto de la titulación hemos adicionado el volumen de reactivo correspondiente al punto de equivalencia. Es evidente que el punto de equivalencia es un valor puramente teórico: para calcularlo deberíamos conocer la cantidad de analito presente, que casualmente es nuestra incógnita. Lo que se hace en la práctica es crear condiciones experimentales tales que en el punto de equivalencia, o al menos en su proximidad inmediata, se produzca un cambio brusco en alguna propiedad de la solución en que ocurre la reacción, como ser un cambio de color, o la aparición de un precipitado, o alguna señal generada por un instrumento que mide constantemente alguna propiedad de la solución. El momento de la titulación en que se produce esa señal se llama *punto final* (pf). El punto final es un valor exclusivamente experimental, y en consecuencia no coincide exactamente con el valor teórico, o sea con el punto de equivalencia. Designando V_{pe} y V_{pf} a los volúmenes de reactivo para alcanzar el punto de equivalencia y el punto final, respectivamente, podemos definir el error de la titulación de las siguientes maneras:

$$\Delta \varepsilon = (V_{pf} - V_{pe}) C \quad (1)$$

error absoluto de la titulación. Si C , concentración del reactivo, se expresa como molaridad, el error absoluto queda expresado en mmoles, o sea que $\Delta \varepsilon$ representa el número de milimoles que se agregó en exceso (y en ese caso $\Delta \varepsilon > 0$) o en defecto ($\Delta \varepsilon < 0$) en el punto final con respecto al valor exacto o verdadero para la cantidad de analito presente, que es el punto de equivalencia.

$$\varepsilon = (V_{pf} - V_{pe}) C / V_{pe} C = (V_{pf} - V_{pe}) / V_{pe} \quad (2)$$

error relativo, que es adimensional; notar que C se elimina por aparecer en numerador y denominador.

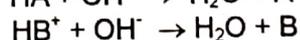
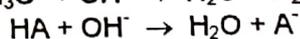
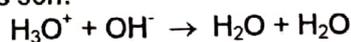
$$\varepsilon \% = [(V_{pf} - V_{pe}) / V_{pe}] 100 \quad (3)$$

error porcentual, también adimensional.

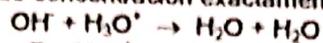
Clasificación de los métodos volumétricos.

Los métodos volumétricos se clasifican de acuerdo con el tipo de reacción que ocurre en la titulación:

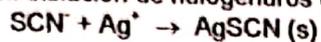
Titulaciones ácido base:: los ácidos fuertes, los ácidos no demasiado débiles y las sales de bases muy débiles se pueden titular con una solución de una base fuerte de concentración exactamente conocida. Las respectivas reacciones son:



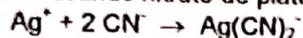
Las bases fuertes, las bases no demasiado débiles y las sales de ácidos muy débiles pueden titularse con una solución de un ácido fuerte de concentración exactamente conocida:



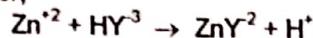
Titulaciones por precipitación: el producto de la reacción es un precipitado. Las titulaciones más importantes involucran al ión Ag^+ en la titulación de halogenuros o SCN^- . Por ejemplo:



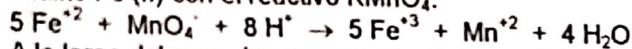
Titulaciones por complejación: son pocas las que involucran analito y reactivo inorgánicos; el ejemplo más conocido es la titulación de cianuros usando nitrato de plata como reactivo:



Son muy utilizadas las titulaciones de cationes usando reactivos orgánicos como el ácido tetraprótico etilendiaminotetraacético, EDTA (H_4Y), que produce quelatos con casi todos los iones metálicos. Por ejemplo, a pH 9 regulado por un buffer,



Titulaciones de óxido - reducción: los reactivos oxidantes más corrientes son KMnO_4 , Ce(IV) , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, I_2 , y entre los reductores $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, etc. Una reacción típica es la titulación del analito Fe(II) con el reactivo KMnO_4 :

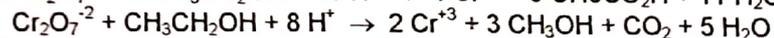
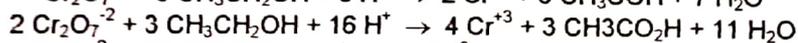
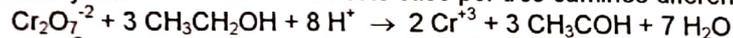


A lo largo del curso iremos estudiando estas titulaciones, en el orden en que se les citó.

Requisitos a reunir por la reacción química

No todas las reacciones químicas pueden ser utilizadas para desarrollar un método volumétrico; existen una serie de requisitos que deben ser cumplidos.

- a. La reacción entre analito y reactivo debe ocurrir de acuerdo con una ecuación química bien definida, de modo que un conocimiento confiable de su estequiometría permita el cálculo de la cantidad de analito presente; en otras palabras, no deben ocurrir reacciones secundarias. Antiguamente, a falta de otros recursos, se usaron reacciones que no cumplieran con este requisito. Por ejemplo, en la práctica forense se titulaba etanol con dicromato de potasio en medio ácido. Pero reactivo y analito reaccionan en este caso por tres caminos diferentes y simultáneos:



El predominio de una reacción sobre las otras depende de las condiciones experimentales; si éstas son cuidadosamente controladas puede conseguirse que las fracciones de etanol que se convierten respectivamente en aldehído acético, en ácido acético y en metanol más anhídrido carbónico, se mantengan constantes, de modo de poder establecer una relación numérica entre moles de etanol y moles de dicromato consumido. Pero la reacción no es analíticamente aconsejable, y sistemas de este tipo deben evitarse en las prácticas de laboratorio confiables.

- b. La reacción debe ser rápida, el equilibrio debe alcanzarse instantáneamente luego de la adición de cada gota de reactivo; de otro modo la titulación se tornaría excesivamente lenta. En algunos casos en que no hay otra solución puede recurrirse a reacciones lentas aplicando una *titulación por retorno*: se agrega un exceso conocido de reactivo, se espera y da las condiciones para que la reacción alcance el equilibrio, y luego se titula la porción de reactivo que sobró con un segundo reactivo que actúa instantáneamente. Por ejemplo, la reacción entre Cr(III) y EDTA tiene una constante de equilibrio elevada pero es muy lenta; el Fe(III) reacciona rápidamente con EDTA; entonces se adiciona un exceso de EDTA a la muestra que contiene Cr(III) y se hierve por unos minutos, hasta alcanzar el equilibrio, se deja enfriar y se titula el exceso de EDTA con una solución de Fe(III) de título conocido. Por diferencia entre el número total de mmoles adicionados de EDTA y de los mmoles de EDTA titulados con Fe se obtiene el número de mmoles de EDTA que reaccionaron con Cr(III) .
- c. La reacción debe transcurrir hasta completarse, es decir, la conversión del analito en producto de reacción debe ser completa, la constante de equilibrio de la reacción debe ser alta. En muchos casos la conversión no es estrictamente total, como cuando se titula ácido acético con hidróxido

de sodio; en el punto de equivalencia todo el ácido acético se ha transformado en acetato de sodio, pero no puede evitarse la hidrólisis de éste para regenerar ácido acético; sin embargo la concentración de ácido acético en el punto de equivalencia es despreciable en relación con la concentración de acetato, y la conversión puede ser considerada total

- d. Deben darse las condiciones para producir un punto final, ya sea por aparición de un color, o de un precipitado, o generando alguna señal perceptible por medio de un instrumento adecuado.

2. Volumetría ácido - base. Aspectos prácticos

El análisis por volumetría ácido - base de muestras que contienen analitos ácidos o básicos requiere disponer de reactivos estandarizados, o sea soluciones de ácidos y de bases cuya concentración sea muy bien conocida. Con este fin se utilizan exclusivamente soluciones de ácidos y bases fuertes pues el cambio de pH que ocurre en las cercanías del pe es mayor que para electrolitos débiles.

2.1. Preparación y titulación de soluciones de ácidos fuertes.

Los ácidos fuertes de uso más corriente son clorhídrico, nítrico, sulfúrico y perclórico. El ácido más usado en trabajo analítico es el HCl, pues se le dispone como producto comercial concentrado de alta pureza, es barato y sus soluciones son muy estables; por su volatilidad no es adecuado para técnicas que impliquen la ebullición de la solución en alguna de sus etapas, pudiendo en estos casos usarse los ácidos sulfúrico o perclórico. El sulfúrico tiene el inconveniente de que su segunda etapa de ionización corresponde a un ácido débil ($K_{a2} \approx 10^{-2}$) y de que un número considerable de sulfatos y sulfatos básicos son bastante insolubles. El ácido perclórico reacciona violentamente con sustancias orgánicas cuando está relativamente concentrado, llegando a producir explosiones; es caro y produce un compuesto insoluble con K^+ , que es un catión bastante común. Las soluciones concentradas de ácido nítrico son inestables frente a la luz y el calor, y además el ácido puede consumirse en reacciones redox; en concentraciones del orden de 0,1 M o menores, las soluciones son estables y constituye un excelente reactivo. En razón de todas estas características, el ácido que normalmente se emplea es el HCl.

Los ácidos mencionados se comercializan como soluciones acuosas concentradas de elevada pureza (algunas firmas los califican como pro análisis), pero su concentración es dada solo en forma aproximada. Un ácido clorhídrico comercial pro análisis especificará en su rótulo los límites para una serie de contaminantes posibles, como hierro, cloro libre, arsénico, metales pesados, bromuro, sulfito, generalmente en el orden de ppm o menor; su título, en cambio, es sólo aproximado, pues preparar y conservar una solución de título exactamente conocido sería poco práctico, si bien hace ya un tiempo que se venden ampollas conteniendo cantidades exactamente conocidas del ácido a precios mucho más altos. El procedimiento más usual para obtener una solución cuyo título sea conocido con la suficiente precisión y exactitud como para ser usada en análisis cuantitativo es preparar a partir del ácido comercial una solución de concentración cercana a la deseada y luego valorarla frente a un *patrón primario*.

Existen patrones primarios para titular todo tipo de reactivos, no sólo a los usados en volumetría ácido base. Un patrón primario es una sustancia que reúne las siguientes condiciones:

- 1) Debe ser de fácil acceso, ya sea en el comercio o por síntesis, tener elevada pureza o ser fácilmente purificable, ser fácil de secar y de mantener en estado puro.
- 2) Debe reaccionar estequiométricamente (sin reacciones laterales) con el reactivo que se va a titular contra él.
- 3) De ser posible debe tener un peso molecular elevado.

Los patrones primarios más usuales para titular soluciones de ácidos son: carbonato de sodio anhidro, bórax ($Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$), bicarbonato de potasio anhidro y *tris*-(hidroximetil)metilamina, conocido como TRIS, $\{(CH_2OH)_3CNH_2\}$.

Describiremos las etapas a seguir para preparar 1 L de HCl 0,1 M, y su posterior estandarización contra un patrón primario.

a) Preparación de una solución aproximadamente 0,1 M

La concentración y densidad aproximadas del ácido clorhídrico comercial son 37% p/p y 1,186 g/cm³, respectivamente. Para preparar 1 L de solución 0,1 M necesitamos 3,646 g de HCl, esto es 8,3 mL del ácido comercial. Como su concentración exacta es desconocida, no necesitamos medir ese volumen con excesivas precauciones: será suficiente usar una probeta de 10 mL, que es un aparato volumétrico grosero. Entonces se toma un matraz aforado de 1 L, se llena hasta casi la mitad con agua destilada, y se adiciona lentamente el contenido de la probeta, de modo que el calor liberado en

la dilución se disipe sin afectar al matraz. Luego agregamos agua destilada hasta casi 1 cm por debajo del aforo y se enrasa hasta el aforo con una pipeta o una piseta. Se tapa el matraz y recién entonces se lo invierte repetidamente para homogeneizar su contenido.

b) Pesada del patrón primario

En primer lugar se le debe secar a la temperatura especificada en la bibliografía hasta masa constante. La pesada debe realizarse cuidadosamente, a la décima de mg ($\pm 0,1$ mg); para disminuir los errores se debe tratar de pesar una masa mayor que 200 mg, en un recipiente de vidrio adecuado, como un vaso de precipitado pequeño (50 mL), un vidrio de reloj o una navecilla (nunca sobre papel, que absorbe humedad). La masa de patrón se debe calcular por diferencia entre dos pesadas: recipiente con patrón primario menos recipiente vacío; por eso usando una balanza que aprecia a $\pm 0,1$ mg, la incertidumbre en la pesada será $\Delta w = \pm 0,14$ mg, y si hemos pesado alrededor de 200 mg la contribución de la pesada al error relativo de la titulación será $\varepsilon\% = (\Delta w/w)100 = (\pm 0,14/200)100 = \pm 0,07\%$.

¿ Cuanto pesamos?. Si vamos a usar una bureta de 25 mL, calculamos la masa que reaccionará con 20 mL (la concentración real del ácido puede ser bastante menor que 0,1 M y debemos evitar recargar la bureta, lo cual duplicaría los errores volumétricos). En 20 mL de ácido 0,1 M hay 2 mmoles. Así, si usáramos Na_2CO_3 como patrón, titulado hasta el segundo pe (salto de pH mejor definido), cada mmol de patrón Na_2CO_3 reaccionará con 2 mmoles de HCl, y en consecuencia deberemos pesar 1 mmol de $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 106$ mg; y el error porcentual de pesada será $(\pm 0,14/106)100 = \pm 0,13\%$. Si en cambio usamos bórax como patrón, como cada mmol de patrón reacciona con 2 mmoles de HCl y su peso molecular es 381,44 g/mol, deberemos pesar 0,3814 g de patrón; el error porcentual será ahora $(\pm 0,14/381,4)100 = 0,037\%$ (casi 1/4 que en el caso anterior). Este ejemplo ilustra la razón por la que es conveniente que el patrón primario tenga peso molecular alto.

Una vez pesado, el patrón es transferido cuantitativamente a un Erlenmeyer; es decir, colocamos un embudo en la boca del Erlenmeyer, transferimos el sólido, lavamos 2 - 3 veces el recipiente empleado para pesar usando agua y vertimos los líquidos al Erlenmeyer, para asegurarnos que no quede polvillo retenido en el recipiente de pesada. A continuación agregamos 30 - 50 mL de agua y agitamos el Erlenmeyer hasta disolver totalmente al patrón.

c) La titulación

Previamente debe lavarse la bureta con detergente, abundante agua corriente, y 2 ó 3 veces con 5 - 10 mL de agua destilada en cada oportunidad; si el tubo diera muestras de estar sucio (formación de gotas en las paredes internas) se le debe lavar con mezcla sulfocrómica, que por contacto prolongado con el material de vidrio destruye la materia orgánica. Finalmente se enjuaga 2 ó 3 veces con la solución a ser titulada, usando 3 - 5 mL cada vez, para evitar dilución de ésta con los restos de agua retenidos en la bureta. Se seca la bureta por fuera y se llena con un embudo hasta 2 - 3 cm por encima de su cero; entonces se abre bruscamente el robinete dejando salir un chorro de solución y desalojando todo el aire del tubo inferior, que debe quedar totalmente lleno de solución.

Las buretas de 25 y de 50 mL tienen una escala con líneas grandes y números para los mL y marcas pequeñas para las décimas de mL; por consiguiente la lectura de la bureta nos indica directamente mL y décimas, p.ej., 12,2; por interpolación (subjetiva) podremos discernir hasta $\pm 0,02$ mL, p.ej. 12,24 mL. Para leer la escala se deben tomar precauciones: a) no cometer errores de paralaje: los ojos del operador deben estar al nivel del menisco; b) leer siempre el borde inferior del menisco.

Como la medición de un volumen implica dos lecturas de bureta (antes y después de dispensarlo) la incertidumbre en el volumen dispensado será $\Delta V = \pm 0,03$ mL. Esta incertidumbre es independiente del volumen medido, y en consecuencia el error porcentual cometido crece al decrecer el volumen dispensado: $\varepsilon\% = (\pm 0,03/20)100 = 0,15\%$ para 20 mL, $\varepsilon\% = (\pm 0,03/40)100 = 0,08\%$ para 40 mL. Por eso en la práctica analítica se aconseja programar las cantidades de modo de nunca gastar menos de 10 mL: para 10 mL $\varepsilon\% = 0,3\%$, y este error es en general considerable cuando lo comparamos con otras fuentes de error de la mayor parte de los métodos de análisis.

Enrasamos el menisco en el cero de la bureta, verificamos que todo el patrón primario esté totalmente disuelto, y adicionamos al Erlenmeyer 2 - 3 gotas del indicador. Abrimos lentamente el robinete con la mano izquierda y dejamos caer el ácido de a gotas a la vez que rotamos el Erlenmeyer con la mano derecha para mezclar las soluciones. La detección del punto final requiere cuidados: no debemos engañarnos con puntos finales prematuros, el nuevo color debe persistir; si conocemos aproximadamente cuanto reactivo se va a consumir puede adicionarse de una vez un 70 - 80% y luego seguir de a gotas; en las etapas finales, con alguna experiencia, puede adicionarse

fracciones de gota apoyando la punta de la bureta en la pared interna del Erlenmeyer y arrastrando el líquido hacia el interior con un chorro de piseta.

Una vez producido el pñ leemos la bureta y tendremos los siguientes datos:

V: volumen de solución de ácido $\approx 0,1$ M adicionado

w: gramos del patrón primario utilizado

M: molaridad de la solución de HCl (la incógnita de nuestra titulación)

mEq_{pp}: peso del miliequivalente del patrón primario = gramos de droga patrón que reaccionan con 1 mmol de HCl.

En el pe tendremos $VM = \text{mmoles de HCl (mL)} = w / \text{mEq}_{pp}$

de donde:

$$M = w / (\text{mEq}_{pp} \times V) \quad (1)$$

El valor de mEq_{pp} se calcula a partir de la estequiometría de la reacción, usando una tabla de pesos atómicos y, como éstos son muy bien conocidos, el error que acarrea el conocimiento de mEq_{pp} es despreciable y puede tratarse como una constante. Pero tanto w como V están asociados a errores de medición e interesa estimar como esos errores afectan al valor calculado para M. Vimos en el Capítulo 2, que el error aleatorio que afectará a la molaridad de la solución se puede predecir como:

$$e_r(M)^2 = (e_r(w))^2 + e_r(V)^2 \quad (2)$$

Supongamos pesar 200 mg y gastar 40 mL de HCl; como la incertidumbre en la pesada es $\Delta w = \pm 0,14\text{mg}$ y $\Delta V = \pm 0,03$ mL,

$$e_r(M) = \Delta M / M = \{(0,14/200)^2 + (0,03/40)^2\}^{1/2} = 0,001025 \quad (4)$$

Si $M = 0,1$, $\Delta M = 0,0001$, o sea que podemos asegurar sólo hasta el cuarto dígito después del punto decimal. Si el resultado de nuestros cálculos fuera, por ejemplo, 0,098716, informaríamos 0,0987, pues nuestros datos no tienen calidad suficiente como para dar mayor precisión.

Tomemos un ejemplo, $w = 0,2270$ g de Na_2CO_3 y $V = 38,14$ mL de HCl. Si titulamos hasta pñ de heliantina, $\text{mEq} = \text{PM}/2000 = 106,0/2000 = 0,053$ g para el carbonato de sodio en su segundo pe.

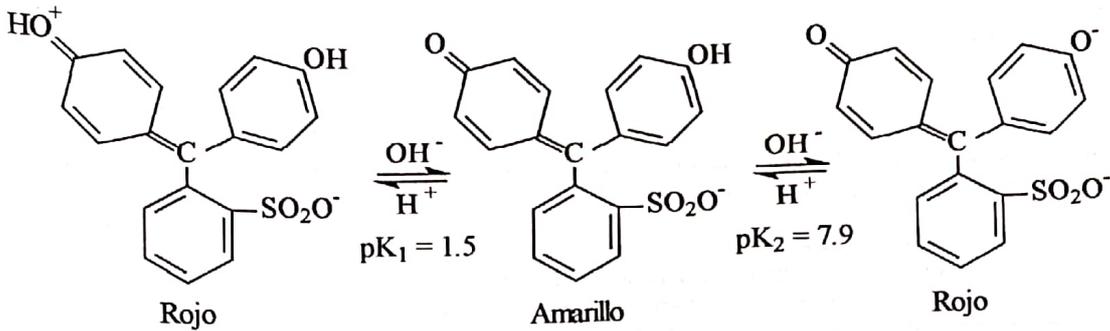
$M = 0,2270 / (0,053 \times 38,14) = 0,112297296$ es el resultado del cálculo. Pero el valor que nuestros datos permiten dar es sólo $M = 0,1123$, ignorando los dígitos restantes.

3. Indicadores Ácido - Base

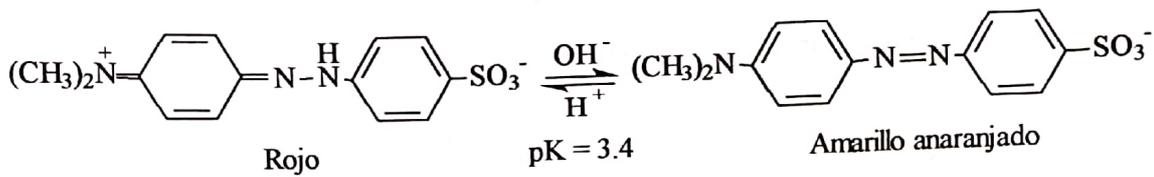
Los indicadores ácido - base son ácidos o bases débiles, de naturaleza orgánica, cuya forma ácida tiene distinto color que su forma básica. Su color es muy intenso y se percibe incluso a muy bajas concentraciones, del orden de 10^{-6} M ó menores. Por ejemplo, la menor concentración a la cual el ojo humano percibe el color rojo violáceo de la fenolftaleína es 3×10^{-7} M; por eso se adiciona 1 - 2 gotas de una solución alcohólica aproximadamente 0.01 M a volúmenes del orden de 100 mL, con lo cual la concentración del indicador en la solución es del orden de 10^{-5} M en sus usos corrientes.

Por protonación ó por transferencia de un protón las moléculas o iones del indicador adoptan estructuras que poseen distinto color. A continuación se pueden apreciar dichos cambios para indicadores de las familias de las sulfonftaleínas y de los colorantes azoicos; sustituyendo el grupo sulfónico (ácido fuerte) de las sulfonftaleínas por un grupo carboxilo (ácido débil) se obtienen las ftaleínas, la tercer familia de colorantes ácido - base. Notar que el Rojo de Fenol tiene dos formas rojas y una amarilla; en consecuencia una solución fuertemente ácida tendrá color rojo, y al incrementar gradualmente su pH por adición de una base percibiremos primero un viraje del rojo al amarillo y luego un segundo viraje al rojo. El Anaranjado de Metilo, en cambio, experimentaría un solo viraje en ese proceso.

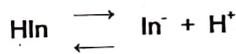
Sulfonftaleinas: ejemplo, Rojo Fenol



Indicadores Azoicos: ejemplo, Anaranjado de Metilo



El estudio de los grupos funcionales responsables de los cambios de color pertenece a la Química Orgánica. En términos generales el equilibrio entre las formas ácida y básica de un indicador puede representarse del siguiente modo:



color ácido color básico

y la constante de equilibrio correspondiente, simbolizada K_{In} , será:

$$K_{In} = \frac{[\text{In}^-][\text{H}^+]}{[\text{HIn}]} \rightarrow [H^+] = \frac{K_{In} \cdot [HIn]}{[In^-]}$$

Despejando $[H^+]$ y tomando logaritmos obtenemos:

$$\text{pH} = \text{p}K_{In} - \log \left(\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \right)$$

Cuando se agregan a una solución unas gotas de indicador las moléculas de éste se distribuyen entre las formas HIn e In^- según el pH de la solución.

Si la solución es tal que $\text{pH} = \text{p}K_{In}$, por (3) será

$$0 = \log \left(\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \right) \text{ o sea } [\text{HIn}] = [\text{In}^-]$$

y la solución tomará una coloración intermedia a las que corresponden a las formas ácida y básica. Para el Azul de Bromofenol, cuyo $\text{p}K_{In} = 7.0$ y sus formas ácida y básica tienen color amarillo y azul, respectivamente, al adicionar unas gotas del indicador a un buffer de pH 7 éste se coloreará en verde.

Si sobre una solución con $\text{pH} = \text{p}K_{In}$ se va agregando ácido lentamente, la concentración de la especie HIn irá creciendo y el color irá virando hacia el de la forma ácida; para el ojo humano a partir del momento en que se alcance $[\text{HIn}] \geq 10 [\text{In}^-]$ la solución aparecerá con un color netamente ácido, cuya intensidad y calidad no se modificarán por más que sigamos agregando ácido.

Si sobre la solución del buffer con $\text{pH} = \text{p}K_{In}$ se va agregando una base lentamente, la concentración de la especie In^- irá creciendo y el color irá virando hacia el de la forma básica; para el ojo humano a partir del momento en que se alcance $[\text{In}^-] \geq 10 [\text{HIn}]$ la solución aparecerá con un color netamente básico, cuya intensidad y calidad no se modificará por más que sigamos agregando base.

O sea que existe un rango de valores de pH a lo largo del cual apreciaremos cambio de color; por fuera de ese rango las soluciones que reciben al indicador adoptarán color netamente ácido o netamente básico. Siempre refiriéndonos a la percepción de que son capaces nuestros ojos, ese rango de viraje vendrá dado por:

$$\text{pH} = \text{p}K_{In} \pm 1 \tag{4}$$

Cuando sea $\text{pH} < \text{p}K_{In} - 1$ la solución tendrá color netamente ácido.

Cuando sea $\text{pH} > \text{p}K_{In} + 1$ la solución tendrá color netamente básico.

(1) la $[H^+]$ está en función de la relación de las formas ácida y básica conjugada del ind.

Para el indicador Rojo de Metilo los datos son:

$$pK_{In} = 5.1 \quad \therefore K_{In} = 7.9 \times 10^{-6}$$

Rango de viraje: 4.2 - 6.2 (rojo a pH < 4.2; amarillo a pH > 6.2)

De la ecuación (2),

$$[H^+] / K_{In} = [HIn] / [In^-]$$

$$\text{A pH} = 4.2, [H^+] = 6.3 \times 10^{-5} \quad \therefore [HIn] / [In^-] = (6.3 \times 10^{-5} / 7.9 \times 10^{-6}) = 8$$

$$\text{A pH} = 6.2, [H^+] = 6.3 \times 10^{-7} \quad \therefore [HIn] / [In^-] = (6.3 \times 10^{-7} / 7.9 \times 10^{-6}) = 0.08 = 1 / 12.5$$

Para este indicador basta que sea $[HIn] \geq 8 [In^-]$ para percibir coloración ácida neta. Pero para percibir el color netamente básico debe ser $[In^-] \geq 12.5 [HIn]$. Esto se debe a que el color ácido es más intenso que el básico.

La mayor parte de los indicadores poseen dos formas, ácida y alcalina, con diferente color y por eso se les denomina indicadores bicolor; la relación entre la concentración de la forma ácida y la concentración de la forma alcalina de estos indicadores depende exclusivamente del pH de la solución sobre la cual se adicionan, y es independiente de la concentración analítica del indicador; al aumentar dicha concentración el color se hace más intenso pero no se modifica (por ejemplo, rojo más intenso, pero siempre rojo). Por eso para los indicadores bicolor puede definirse un rango de viraje.

Existen otros indicadores que poseen una forma coloreada y una incolora y por lo tanto se les denomina monocolor; el ejemplo más conocido es la Fenolftaleína, que usaremos para demostrar que el pH a que el indicador adopta su forma colorida depende de su concentración analítica. Para la Fenolftaleína $K_{In} = 2 \times 10^{-10}$, y un BM para una solución que contiene una concentración C del indicador será:

$$C = [HIn] + [In^-] \quad (5)$$

donde HIn es incolora e In^- es rojo violácea. La menor concentración de In^- perceptible para el ojo humano es $[In^-] = 3 \times 10^{-7}$ M. Si una solución inicialmente ácida, conteniendo una concentración C de Fenolftaleína, es gradualmente alcalinizada, la concentración de protones a la cual percibiremos la aparición del color del indicador se podrá calcular por medio de la ecuación (2) como

$$[H^+] = K_{In} [HIn] / [In^-] = K_{In} (C - [In^-]) / [In^-] = 2 \times 10^{-10} (C - 3 \times 10^{-7}) / 3 \times 10^{-7}$$

Para $C = 10^{-5}$ M (2 gotas de solución 0.01 M del indicador en 100 mL de solución problema), esta expresión nos da $[H^+] = 6.5 \times 10^{-9}$ M, o sea pH 8.2.

Para $C = 3 \times 10^{-5}$ M (6 gotas de solución 0.01 M del indicador en 100 mL de solución problema), $[H^+] = 2 \times 10^{-8}$, o sea pH 7.7.

Por este motivo, el rango de viraje de los indicadores monocolor es indeterminado. Cuando los manuales indican que la fenolftaleína tiene un rango de viraje entre 8.0 y 9.6 (incolora por debajo de pH 8.0, totalmente rojo violáceo por encima de pH 9.6), está implícito que se trata a las concentraciones en que usualmente se le emplea (2 gotas de solución 0.01 M del indicador en 100 mL de solución problema).

Aplicaciones clásicas de las titulaciones de neutralización.

Las titulaciones de neutralización se utilizan para determinar gran cantidad de especies inorgánicas, orgánicas y biológicas que posean propiedades ácidas o básicas. Igualmente importantes son las aplicaciones en las que un analito se transforma, con un tratamiento adecuado, en un ácido o base, y posteriormente se titula con un patrón ácido o básico fuertes.

Trabajo práctico numero 2

- 1- ¿En qué consisten las técnicas analíticas en las que se basa la volumetría?
- 2- Describa brevemente el procedimiento indicando los puntos a los que se debe llegar en un método volumétrico.
- 3- ¿Cuáles son los requisitos básicos para un método volumétrico?
- 4- En un procedimiento volumétrico cuál sería el error de la titulación y cómo lo puede calcular.
- 5- Clasifique los métodos volumétricos y ejemplifique.
- 6- Especifique los requisitos que deben cumplir las reacciones químicas para poder llevar a cabo un método volumétrico.
- 7- ¿Qué es un patrón primario y que condiciones debe reunir?
- 8- Describa los indicadores ácido-base y por qué se los utiliza en dicha volumetría?
- 9- Mencione las aplicaciones de la volumetría por neutralización.

FECHA DE ENTREGA TP 2: Volumetría por neutralización: Lunes 20-04-2020

FECHA DE ENTREGA TP 1: Tratamiento de datos analíticos: Viernes 24-04-2020

Enviar los trabajos al siguiente correo electrónico: ceciliaeugep@gmail.com.

Las dudas y consultas por el mismo medio.