

3. ESTANDARIZACIÓN DE DISOLUCIONES VALORANTES.

3.1 INTRODUCCIÓN

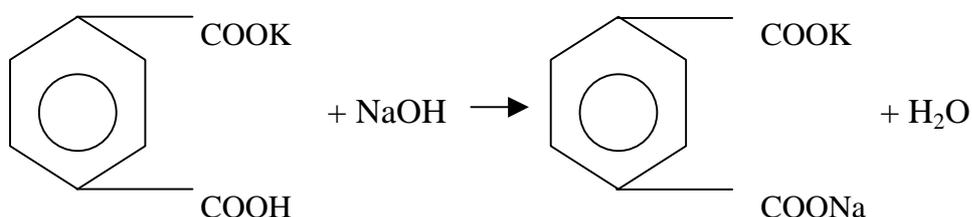
Si la disolución valorante no se ha preparado a partir de un patrón primario, su concentración no será exactamente conocida, y por lo tanto, habrá que estandarizarla frente a un patrón primario.

En este tema se indican los pasos a seguir en la estandarización de cinco soluciones valorantes (hidróxido sódico, ácido clorhídrico, tiosulfato sódico, permanganato potásico y AEDT) muy usadas en las titulaciones.

3.2 ESTANDARIZACIÓN DE UNA DISOLUCIÓN DE NaOH

Para preparar una disolución de una determinada concentración (por ejemplo 0.1 N) se parte de hidróxido sódico sólido comercial, se disuelve un peso conocido en agua destilada y se diluye a un volumen conocido. Al no ser el hidróxido sódico un patrón primario, esta disolución solo será aproximadamente 0.1 N, por lo que es necesario estandarizarla para conocer exactamente su concentración.

La estandarización puede realizarse con ftalato ácido de potasio, que sí es una sustancia patrón primario. Como indicador de la titulación se emplea fenolftaleína. El viraje de la fenolftaleína se produce cuando todo el NaOH ha reaccionado, formándose ftalato de sodio y potasio.



3.2.1 Reactivos

- Disolución de NaOH. Pesar 4 g de NaOH, disolver en un vaso de precipitado, y diluir con agua destilada a 1000 ml en un matraz aforado.
- Ftalato ácido de potasio, tipo patrón primario.
- Disolución de fenolftaleína al 0.1% en etanol.

3.2.2 Procedimiento

- Pesar exactamente (en la balanza analítica) entre 0.40 y 0.50 g de ftalato ácido de potasio sobre un vaso de precipitado de 25 ml. Previamente, es conveniente secar el ftalato de potasio durante 30 minutos a 110°C y dejar enfriar en un desecador.
- Pasar la cantidad pesada a un erlenmeyer de 250 ml y disolver con unos 25 ml de agua destilada.
- Lavar con agua destilada el vaso de precipitado y añadir al erlenmeyer.
- Añadir 2 ó 3 gotas de solución de fenolftaleína.
- Valorar con la disolución de NaOH 0.1N, lentamente y con agitación, hasta que la disolución adquiera una tonalidad rosa persistente.
- Anotar el volumen V (ml) gastado y calcular el factor F de la disolución de la siguiente manera:

$$F = \frac{N_{\text{exact.}}}{N_{\text{aprox.}}} = \frac{a / E_q}{V \times 0.1 / 1000} = \frac{a \times 1000}{E_q \times V \times 0.1}$$

donde:

a = g pesados de ftalato ácido de potasio.

Eq = peso equivalente de ftalato ácido de potasio = 204.22.

V = volumen (ml) de NaOH 0.1 N gastados en la valoración.

- Calcular la incertidumbre del factor de la solución, I_F , mediante la siguiente expresión:

$$I_F = \frac{50}{V} \times \sqrt{I_b^2 + I_v^2 \times \left(\frac{a}{V}\right)^2}$$

siendo:

I_b = incertidumbre de la balanza analítica (suponer 0.0003 g).

I_v = incertidumbre del volumen gastado en la valoración (suponer 0.1 ml).

- Repetir la valoración y calcular de nuevo el factor, y su incertidumbre.
- Calcular la normalidad exacta de la disolución:

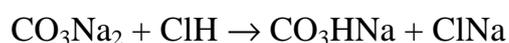
$$N_{\text{exact.}} = 0.1 \times F$$

Siendo F = valor medio de los factores calculados.

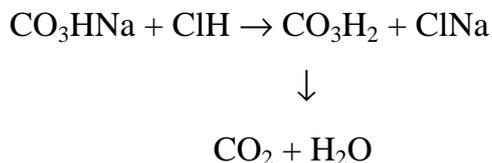
3.3 ESTANDARIZACIÓN DE UNA DISOLUCIÓN DE HCl

Para preparar una disolución de una determinada concentración (por ejemplo 0.1 N) se parte de la disolución de ClH concentrado, comercial, y se diluye con agua destilada en un matraz aforado hasta el volumen adecuado. Al no ser el ácido clorhídrico un patrón primario, esta disolución solo será aproximadamente 0.1 N, por lo que es necesario estandarizarla para conocer exactamente su concentración.

La estandarización suele realizarse con CO_3Na_2 , que si es una sustancia patrón primario. Como indicadores de la titulación se emplean fenolftaleína y naranja de metilo. El viraje de la fenolftaleína se produce cuando el $\text{CO}_3^{=}$ se ha transformado en CO_3H .



En este punto se añade naranja de metilo, que vira cuando el CO_3H^- ha pasado a CO_3H_2 :



3.3.1 Reactivos

- Disolución de HCl 0.1 N. Pipetear 9.8 ml de HCl al 32% (p/v) y diluir a 1000 ml en un matraz aforado.
- CO_3Na_2 , tipo patrón primario.
- Disolución de fenolftaleína al 0.1% en etanol.
- Disolución de naranja de metilo al 0.1% en agua.

3.3.2 Procedimiento

- Pesar exactamente (en la balanza analítica) entre 0.20 y 0.25 g de CO_3Na_2 sobre un vaso de precipitado de 25 ml.
- Pasar la cantidad pesada a un erlenmeyer de 250 ml, y disolver con unos 25 ml de agua destilada.
- Lavar con agua destilada el vaso de precipitado y añadir al erlenmeyer.
- Añadir 2 ó 3 gotas de solución de fenolftaleína.
- Valorar con la disolución de ClH 0.1 N, lentamente y con agitación, hasta decoloración de la disolución.
- Añadir 2 ó 3 gotas de disolución de naranja de metilo.

- Continuar la valoración hasta viraje del indicador de amarillo a rojo-naranja.
- Anotar el volumen V (ml) gastado y calcular el factor F de la disolución de la siguiente manera:

$$F = \frac{N \text{ exact.}}{N \text{ aprox.}} = \frac{a / E_q}{V \times 0.1/1000} = \frac{a \times 1000}{E_q \times V \times 0.1}$$

donde:

a = gr pesados de CO_3Na_2 .

E_q = peso equivalente del $\text{CO}_3\text{Na}_2 = P_m/2 = 52.99$.

- Calcular la incertidumbre del factor de la solución, I_F , mediante la siguiente expresión:

$$I_F = \frac{188.7}{V} \times \sqrt{I_b^2 + I_v^2 \times \left(\frac{a}{V}\right)^2}$$

siendo:

I_b = incertidumbre de la balanza analítica (suponer 0.0003 g).

I_v = incertidumbre del volumen gastado en la valoración (suponer 0.1 ml).

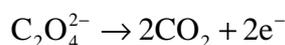
- Repetir la valoración y calcular de nuevo el factor, y su incertidumbre.
- Calcular la normalidad exacta de la disolución:

$$N \text{ exact.} = 0.1 \times F.$$

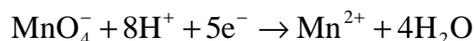
siendo F = Valor medio de los factores calculados.

3.4 ESTANDARIZACIÓN DE UNA DISOLUCIÓN DE PERMANGANATO POTÁSICO

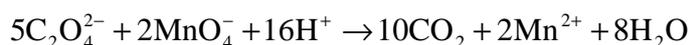
El permanganato potásico (MnO_4K) no es una sustancia patrón primario y sus disoluciones deben ser estandarizadas para conocer exactamente su concentración. Las sustancias patrones primarios más usadas para la estandarización son el oxalato sódico, el ácido oxálico y el óxido arsenioso. En esta práctica se utiliza el oxalato sódico ($\text{C}_2\text{O}_4\text{Na}_2$) que se oxida a CO_2 según la ecuación:



La valoración se realiza en medio ácido fuerte, con lo que el MnO_4^- se reduce a Mn^{2+} según la ecuación:



La reacción de valoración es pues:



No se utiliza ningún indicador externo, sino que el exceso de permanganato colorea la disolución e indica el punto final de la titulación.

3.4.1 Reactivos

- Solución de MnO_4K 0.1N. Disolver 3.2 g de permanganato potásico en un litro de agua destilada. Calentar la solución durante 1 hora a una temperatura próxima a la de ebullición y dejarla en reposo a temperatura ambiente durante 2 ó 3 días. Filtrar la solución a través de un crisol filtrante de vidrio y guardarla en un frasco con tapón de vidrio y en la

oscuridad.

- Oxalato sódico sólido.
- Ácido sulfúrico 1/8 (v/v).

3.4.2 Procedimiento

- Pesar exactamente (en una balanza analítica) entre 0.25 y 0.30 g de oxalato cálcico sobre un vaso de precipitado de 25 ml.
- Pasar a un matraz erlenmeyer de 250 ml y disolver con unos 60 ml de agua destilada.
- Añadir 15 ml de ácido sulfúrico (1/8) y calentar entre 80 y 90°C.
- Valorar lentamente con permanganato hasta el primer tinte rosa.
- Calcular el factor de la disolución de permanganato potásico de la siguiente manera:

$$F = \frac{a \times 1000}{Eq \times 0.1 \times V}$$

siendo:

a = gramos pesados de $C_2O_4Na_2$.

V = ml consumidos de MnO_4K 0.1N.

Eq = peso equivalente del $C_2O_4Na_2 = \frac{Pm}{2} = 67.0$.

- Calcular la incertidumbre del factor de la solución, I_F , mediante la siguiente expresión:

$$I_F = \frac{149.2}{V} \times \sqrt{I_b^2 + I_v^2 \times \left(\frac{a}{V}\right)^2}$$

siendo:

I_b = incertidumbre de la balanza analítica (suponer 0.0003 g).

I_v = incertidumbre del volumen gastado en la valoración (suponer 0.1 ml).

- Realizar una nueva valoración y calcular de nuevo el factor, y su

incertidumbre.

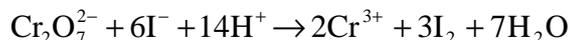
- Calcular la normalidad exacta de la disolución de permanganato:

$$N \text{ exact.} = 0.1 \times F.$$

siendo F = Valor medio de los factores calculados.

3.5 ESTANDARIZACIÓN DE UNA DISOLUCIÓN DE TIOSULFATO

El tiosulfato sódico (en realidad, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) no es una sustancia patrón primario, por lo que no pueden obtenerse disoluciones de concentración exacta por simple pesada. La estandarización de estas disoluciones se basa en su titulación frente a sustancias patrones primarios como el $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, que en exceso de KI da lugar a la siguiente reacción:



y el yodo liberado se valora con la solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, utilizando almidón como indicador.

3.5.1 Reactivos

- Disolución de tiosulfato sódico 0.1N. Prepararla disolviendo, aproximadamente, 25 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en agua destilada recién hervida y aforar a 1 litro.
- Disolución de dicromato potásico 0.1N. Prepararla disolviendo 4.9036 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, secados a 110°C , en agua destilada y aforar a 1 litro.
- Yoduro potásico sólido.
- Ácido clorhídrico concentrado.
- Disolución de almidón. Triturar 2 g de almidón soluble y 10 mg de yoduro mercuríco (conservador) añadir un poco de agua y agregar

lentamente la suspensión a un litro de agua en ebullición. Proseguir la ebullición hasta que la disolución aparezca clara; enfriar y transferir a un frasco con tapón de vidrio.

3.5.2 Procedimiento

- Pipetear 25.00 ml de la disolución de dicromato en un matraz erlenmeyer de 250 ml.
- Agregar 2 g de yoduro potásico y 8 ml de ácido clorhídrico concentrado.
- Mezclar bien y valorar rápidamente con la disolución de tiosulfato, según el siguiente procedimiento:

a) Mientras se agita el líquido añadir unos 2 ml de disolución de tiosulfato.

b) Agregar 2 ml de la disolución de almidón y proseguir la valoración hasta que el color vire a verde claro.

- Anotar el volumen V(ml) gastado y calcular el factor F de la disolución según la ecuación:

$$F = \frac{25 \times 0.1}{V \times 0.1}$$

- Calcular la incertidumbre del factor de la solución, I_F , mediante la siguiente expresión:

$$I_F = \frac{1}{V} \times \sqrt{I_p^2 + I_v^2 \times \left(\frac{25}{V}\right)^2}$$

siendo:

I_p = incertidumbre del volumen de patrón (suponer 0.05 ml).

I_v = incertidumbre del volumen gastado en la valoración (suponer 0.1 ml).

En este caso se ha considerado despreciable la contribución de la incertidumbre de la normalidad del patrón.

- Repetir la valoración y calcular de nuevo el factor, y su incertidumbre.
- Calcular la normalidad exacta de la disolución:

$$N \text{ exact.} = 0.1 \times F.$$

siendo F = Valor medio de los factores calculados.

3.6 ESTANDARIZACIÓN DE UNA DISOLUCIÓN DE AEDT

El AEDT es un reactivo de uso habitual en análisis volumétrico debido a su extraordinaria capacidad para formar complejos muy estables. No es una sustancia patrón primario y sus disoluciones (preparadas a partir de la sal disódica del ácido etilendiamino tetracético) deben estandarizarse previamente. Su estandarización se efectúa frente al carbonato cálcico, que sí es patrón primario, y se usa murexida como indicador del punto final.

3.6.1 Reactivos

- Solución de AEDT 0.02N. Disolver 3.722 g de AEDT $\text{Na}_2\text{H}_2\text{O}$ en agua destilada y aforar a 1 litro.
- Solución patrón de carbonato cálcico de concentración 0.1 N en Ca. Disolver 0.5 g de CO_3Ca , previamente secado en estufa entre 100 y 110°C, durante una hora, en la mínima cantidad de ácido clorhídrico 1/1 (v/v) necesaria para su disolución, eliminar el CO_2 por ebullición, enfriar y diluir a 100 ml en matraz aforado.
- Disolución de NaOH 2N. Disolver 80 g de NaOH en agua destilada y aforar a 1 litro.
- Indicador de murexida. Pulverizar, hasta polvo fino, 500 mg de indicador con 10 g de NaCl y guardar en frasco bien cerrado.

3.6.2 Procedimiento

- Pipetear exactamente 5 ml de disolución patrón de carbonato cálcico 0.1N y diluir a unos 50 ml, con agua destilada, en un matraz erlenmeyer de 250 ml.
- Añadir 5 ml de NaOH 2N y una pequeña cantidad de murexida y agitar.
- Valorar con la disolución de AEDT, lentamente y con agitación, hasta cambio de color rojo salmón a violeta.
- Anotar el volumen V(ml) gastado y calcular el factor F de la disolución según la ecuación:

$$F = \frac{N_{\text{exacta}}}{N_{\text{aproximada}}} = \frac{0.1 \times 5 \times 1000}{1000 \times V \times 0.02}$$

siendo:

V = volumen (ml) de AEDT (0.02 N gastados en la valoración).

- Calcular la incertidumbre del factor de la solución, I_F , mediante la siguiente expresión:

$$I_F = \frac{5}{V} \times \sqrt{I_p^2 \times 0.1^2 + I_v^2 \times \left(\frac{5}{V}\right)^2}$$

siendo:

I_p = incertidumbre del volumen de patrón (suponer 0.05 ml).

I_v = incertidumbre del volumen gastado en la valoración (suponer 0.1 ml).

En este caso se ha considerado despreciable la contribución de la incertidumbre de la normalidad del patrón.

- Repetir la valoración y calcular de nuevo el factor, y su incertidumbre.
- Calcular la normalidad exacta de la disolución:

$$N \text{ exact.} = 0.02x F.$$

siendo F = Valor medio de los factores calculados.