

## Trabajo Práctico N° 4

### 1) EQUILIBRIOS DE SOLUBILIDAD

#### OBJETIVOS

- Determinar experimentalmente si se forma o no un determinado compuesto insoluble.
- Determinar el efecto del pH sobre la solubilidad. Deducir qué cationes son anfóteros y qué precipitados se solubilizan por formación del complejo amoniacal.

#### FUNDAMENTO TEÓRICO

La aparición de una fase sólida en el seno de un líquido, bien por adición de un reactivo que forme un compuesto insoluble con alguno de los iones de la disolución o bien por concentración del mismo líquido hasta sobrepasar la saturación, recibe el nombre de precipitación y se llama precipitado al producto sólido obtenido.

El proceso de precipitación consiste en un fenómeno en el que cambia el tamaño de las partículas, desde un tamaño inferior a  $10^{-9}$  m (dispersión molecular) a tamaños superiores a  $10^{-6}$  m (suspensión). Las leyes que regulan los equilibrios heterogéneos entre una fase sólida y una disolución requieren definir previamente los conceptos de solubilidad y producto de solubilidad.

#### Solubilidad

Cuando se tiene una disolución saturada en agua pura, en equilibrio con un precipitado a temperatura constante, la cantidad de sustancia disuelta o soluto contenida en la disolución se denomina solubilidad (s) y se expresa en gramos/L, moles/L, etc.

#### Producto de solubilidad

Para un electrolito AB que se disocia según la siguiente reacción:



Se alcanzará una situación de equilibrio dinámico entre el sólido y los iones de la disolución, cuya constante se denomina **producto de solubilidad** y se expresa como:

$$K = [A^+][B^-]$$

Vemos, por tanto, que solubilidad y producto de solubilidad son dos magnitudes que miden la intensidad de un mismo proceso: el de disolución.

#### Condiciones de formación de precipitados y solubilización

Puesto que el producto de solubilidad K rige el equilibrio que se establece en una disolución saturada, si este equilibrio se rompe por disminución de las concentraciones iónicas, nuevas cantidades de precipitado se disuelven hasta alcanzar el equilibrio. Por el contrario, si aumentan las concentraciones de los iones, precipitarán hasta restablecer el equilibrio.

Es decir, si:

$$\begin{array}{ll} K > [A^+][B^-] & \text{disolución} \\ K = [A^+][B^-] & \text{equilibrio} \\ K < [A^+][B^-] & \text{precipitación} \end{array}$$

## MATERIALES Y REACTIVOS

### **Materiales**

Tubos de ensayo  
Una gradilla  
Matraces 100 mL  
Vidrio de reloj  
Varilla de vidrio  
Pipeta de 10 y 2 mL  
Pipeta Pasteur  
Bureta  
Fracos de polietileno.  
pH-metro y buffer de calibración  
Agitador magnético y barrita agitadora

### **Reactivos**

Nitrato de plata 0.1 M  
Nitrato de cobre 0.1 M  
Nitrato de cromo 0.1 M  
Nitrato de plomo 0.1 M  
Nitrato de zinc 0.1 M

### **Reactivos precipitantes**

Ácido clorhídrico 2.0 M  
Hidróxido sódico 0.02 M y 2.0 M  
Ácido sulfúrico 2.0 M  
Amoníaco 2.0 M

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### **Parte A**

Cada grupo de alumnos preparará 50,0 ml de las soluciones de los reactivos precipitantes según las soluciones madres de las que dispongan en el laboratorio.

### **Parte B**

Determinación experimental de los cationes que forman precipitado con los reactivos más comúnmente utilizados en el laboratorio (HCl, NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>).

1. Añadir aproximadamente 2 mL de la disolución 0.1 M de Ag<sup>+</sup> en 4 tubos de ensayo independientes.
2. Añadir gota a gota, a cada uno de los tubos anteriores, un reactivo precipitante, hasta un total de 8 gotas por cada 2 mL, agitando después de la adición de cada gota.
3. Repetir el procedimiento anterior con el resto de las disoluciones de cationes (Cu<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>).
4. Reservar las disoluciones de cationes a las que se ha añadido NaOH y a las que se ha añadido NH<sub>3</sub> y añadir sobre ellas 2 mL más de NaOH y 2 mL más de NH<sub>3</sub>, respectivamente.
5. Análisis de resultados. Completar la tabla, según lo observado.

Para ello:

- a) Indicar los colores de las disoluciones obtenidas y escribir las fórmulas de los precipitados formados.
- b) Establecer si se disuelve o no el precipitado, tanto al añadir exceso de NaOH como al añadir exceso de NH<sub>3</sub>.
- c) En los casos correspondientes al apartado 2, determinar qué cationes son anfóteros y qué precipitados se solubilizan por formación del complejo amoniacal.

Cationes	Reactivos precipitantes					
	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaOH		NH <sub>3</sub>	
			1 <sup>er</sup> adición	Exceso	1 <sup>er</sup> adición	Exceso
Ag <sup>+</sup>						
Cu <sup>2+</sup>						
Cr <sup>3+</sup>						
Pb <sup>2+</sup>						
Zn <sup>2+</sup>						

## 2) VOLUMETRÍA DE PRECIPITACIÓN- DETERMINACIÓN DE HALUROS

### OBJETIVOS

- Emplear la técnica de volumetría de precipitación, en la determinación de cloruros.

### INTRODUCCIÓN.

La volumetría de precipitación, que se basa en reacciones que forman compuestos iónicos con baja solubilidad, es una de las técnicas analíticas más antiguas. Sin embargo, la lenta velocidad a la que se forman la mayoría de los precipitados ocasiona que sólo se pueda disponer de unos cuantos agentes precipitantes que tengan aplicación en las valoraciones de precipitación. El nitrato de plata (AgNO<sub>3</sub>) es el reactivo precipitante más utilizado en la determinación de haluros, aniones del tipo haluros (SCN<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup> y CON<sup>-</sup>), mercaptanos, ácidos grasos y varios aniones inorgánicos divalentes. Los métodos de titulación que se basan en el empleo de nitrato de plata se conocen como métodos argentométricos.

En las titulaciones con nitrato de plata se utilizan tres métodos para visualizar el punto final de la reacción:

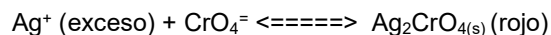
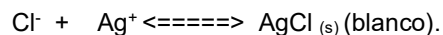
- Empleo de indicadores químicos, que consiste en un cambio de color, aparición de un precipitado y ocasionalmente en la aparición o desaparición de turbidez en la solución que se está titulando.
- Método potenciométrico, se basa en las mediciones del potencial de un electrodo de plata sumergido en la solución del analito.
- Método amperométrico, donde se determina la corriente generada entre un par de microelectrodos de plata sumergidos en la solución del analito.

#### a) Valoración de cloruros por el método de Mohr.

Se fundamenta en la precipitación de AgCl en medio neutro, mediante la adición de una solución de AgNO<sub>3</sub> valorada, a la solución problema donde se quiere determinar cloruros. Se utiliza como indicador del punto final una solución de K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> al 5%. Un exceso de Ag<sup>+</sup> produce la aparición de un precipitado rojo de Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>

(En esta valoración el pH no debe ser inferior de 6 ni mayor a 9).

Las reacciones que suceden son las siguientes:

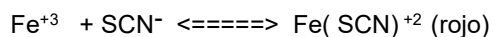
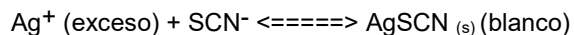
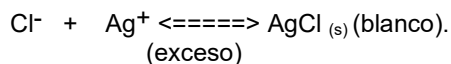


#### PROCEDIMIENTO:

- Preparar 100,0 ml de una solución 1% m/v de sal de mesa.
- Colocar en un erlenmeyer un volumen apropiado de la solución problema de manera de producir un gasto aproximado de 10,00 ml de la solución patrón de  $\text{AgNO}_3$  0,1000 M.
- Adicionar 20 ml de agua bidestilada y 1 ml de solución de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  al 5%.
- Paralelamente realizar un control, con un volumen de agua bidestilada igual al usado para la solución problema, 1ml de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  al 5% y 0,3 g de  $\text{CaCO}_3$ .
- Agregar al control desde una bureta gota a gota solución de  $\text{AgNO}_3$  hasta detectar el viraje del indicador. Tomar nota del cambio de color producido para la titulación de la muestra.
- Agregar a la muestra desde bureta gota a gota la solución de  $\text{AgNO}_3$  0,1000 M (previamente valorada), agitando enérgicamente después de cada agregado.
- Detener la titulación cuando el color amarillo claro de la suspensión (mezcla de precipitado blanco del  $\text{AgCl}$  y solución amarilla del  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) adquiera un tinte rosado. Anotar los ml consumidos.
- Restar el volumen del control al volumen consumido en la valoración anterior.
- Determinar el porcentaje de humedad de la muestra de sal de mesa analizada.

#### b) Valoración de cloruros por el método de Volhard :

A la solución problema de cloruros se le agrega un exceso de  $\text{AgNO}_3$  en medio nítrico y este exceso es valorado desde bureta con solución de  $\text{KSCN}$  0,1 M usando una solución férrica como indicador.



#### PROCEDIMIENTO:

- Tomar 10,00 ml de solución problema y trasvasarlos a un erlenmeyer.
- Agregar 2 ml de  $\text{HNO}_3$  6M y un exceso de solución de  $\text{AgNO}_3$  aprox 0,1 M (debe quedar un exceso de solución de plata de 5 ml). Agitar continuamente; agregar 1 ml de solución saturada de  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  (aproximadamente al 40 %).
- Calentar el preparado suavemente sobre tela metálica y agitar para favorecer la coagulación del precipitado.
  - Valorar el exceso de  $\text{Ag}^+$  con solución titulada de  $\text{KSCN}$  (anotar la concentración que indica la botella) hasta que aparezca un color marrón rojizo permanente. Anotar el volumen consumido.
  - Calcular el porcentaje de cloruro de sodio de la muestra.

Comparar los resultados obtenidos por los distintos métodos. ¿Qué tipos de errores se producen en uno y en otro?

## Cuestionario

- 1) Para el método de Mohr, indicar:
  - a) a qué pH se aplica y por qué
  - b) qué indicador se emplea y cómo actúa
  - c) qué es un ensayo en blanco y por qué se aplica en este método
- 2) Calcular la concentración de  $\text{CrO}_4^{2-}$  necesaria para iniciar la formación de  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  en el punto de equivalencia en una valoración de  $\text{Cl}^-$  por el método de Mohr.
- 3) Para el método de Volhard, indicar
  - a) a qué pH se realiza y por qué
  - b) qué indicador se emplea
  - c) por qué se agrega nitrobenzeno
  - d) de qué otros modos puede proceder si no usa nitrobenzeno.
- 4) Una solución de cloruro de sodio de un volumen de 25,0 ml se titula de acuerdo al método de Volhard, agregando 50,0 ml de solución 0,1500 M de nitrato de plata y diluyendo la mezcla a 250 ml.  
100 ml del líquido claro sobrenadante requieren 10,56 ml de tiocianato de potasio 0,1120 M.  
Calcular la concentración en gramos por litro, de cloruro de sodio en la muestra.
- 5) Se debe analizar por el método de Fajans el contenido en cloruro de un efluente industrial. Se sabe que tal contenido está comprendido generalmente entre 0,40 y 0,45 mg/ml, expresado como NaCl. Se desea que la valoración de partes alícuotas de 100 ml de dicho líquido no consuma más de 40 ml de la solución patrón de nitrato de plata.
  - ¿Cuál tiene que ser la M de la solución de  $\text{AgNO}_3$ ?
  - ¿Cuál tiene que ser el título expresado en mg NaCl/ml?
  - ¿Cuál será el volumen mínimo de esta solución que se consumirá en dicha valoración?
- 6) Una muestra de 3,095 g conteniendo KCl y  $\text{KClO}_4$  y materiales inertes se disolvió con agua hasta 250,0 ml. Una alícuota de 50,0 ml de esta solución necesitó 38,32 ml de  $\text{AgNO}_3$  0,0637 M en la valoración por el método de Mohr. Otra alícuota de 25,00 ml se trató con  $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$  para reducir el  $\text{ClO}_4^-$  a  $\text{Cl}^-$ :



Y la valoración requirió 39,63 ml de la misma solución de  $\text{AgNO}_3$ . Calcular los respectivos

p

o

r

c

e

n

t

a

j

e

s

d

e

K

C

l

y

K

C

l

O

4

e