

PRÁCTICA 18

EQUILIBRIOS DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN: ESTADOS DE OXIDACIÓN DEL MANGANESO Y VALORACIONES REDOX

OBJETIVOS

- Consolidar los conceptos teóricos de reacciones de oxidación-reducción
- Valorar disoluciones mediante reacciones de oxidación-reducción:
 - Determinar la cantidad de hierro que hay en una disolución acuosa de sulfato de hierro(II) de concentración desconocida
 - Determinar la concentración de una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno
- Distinguir seis estados de oxidación del manganeso mediante reacciones de oxidación-reducción, utilizando peróxido de hidrógeno como reductor

FUNDAMENTO TEÓRICO

Las volumetrías redox tienen su fundamento en el estudio cuantitativo de una reacción de oxidación-reducción utilizando el procedimiento de valoración. En las reacciones de oxidación-reducción existe transferencia de electrones de tal forma que hay una especie química que cede electrones (se oxida) y otra que los capta (se reduce); el número de electrones cedidos ha de ser igual al de electrones captados y por lo tanto el balance electrónico total en la reacción es cero. La especie que cede electrones actúa como *reductor* y la especie que capta electrones actúa como *oxidante*.

Como en toda determinación volumétrica, en las volumetrías redox es necesario que la estequiometría de la reacción esté perfectamente establecida, que la reacción sea rápida, y que se cuente con los medios para determinar un punto final tan cercano al punto de equivalencia como sea posible.

Por otra parte también tiene gran importancia el grado de exactitud con que se conoce la concentración de la disolución del reactivo valorante. Por ello, siempre que sea posible debe emplearse como tal, una sustancia que sea patrón primario (alto grado de pureza, estable en disolución, etc). Las sustancias de tipo primario más comúnmente utilizadas en las volumetrías de oxidación-reducción son $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, KBrO_3 , KIO_3 , I_2 y $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

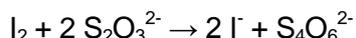
El permanganato potásico es un oxidante fuerte y sus disoluciones se utilizan con frecuencia para valorar sustancias reductoras. Sin embargo, el permanganato potásico no es patrón primario (contiene pequeñas cantidades de MnO_2 y reacciona lentamente con el agua) y para poder ser utilizado como agente valorante la concentración de su disolución debe ser determinada, no por pesada directa del sólido simplemente, sino por valoración previa con una disolución patrón (Ej.: $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$).

Dado que el punto de equivalencia de una valoración se alcanza cuando la cantidad de reactivo valorante añadido es químicamente equivalente a la cantidad de reactivo valorado y conocemos los volúmenes de disolución gastados, expresando las concentraciones en Normalidad (n° de equivalentes/L) los cálculos son muy sencillos:

$$V_{\text{ox}} \cdot N_{\text{ox}} = V_{\text{red}} \cdot N_{\text{red}}$$

Siendo V_{ox} = mL de disolución oxidante, N_{ox} su normalidad y V_{red} = mL de disolución reductora, N_{red} su normalidad. Sin embargo, la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) desaconseja el uso de la Normalidad como unidad de concentración, debido a la ambigüedad de su uso. Por ejemplo, una disolución 1 M de KMnO_4 tiene una concentración 5 N cuando actúa como oxidante en medio ácido (MnO_4^- se reduce a Mn^{2+} , aceptando 5 e^-) y 3 N cuando actúa como oxidante en medio neutro o ligeramente alcalino (MnO_4^- se reduce a MnO_2 , aceptando 3 e^-). En contraste con la ambigüedad de la Normalidad, la disolución es 1 M, sea cual sea el uso que se haga de ella. Por tanto, a pesar de la simplicidad de la expresión anterior, en esta práctica utilizaremos la Molaridad como unidad de concentración y utilizaremos razonadamente la estequiometría de la reacción como se muestra en el siguiente ejemplo:

Como se vio en la práctica 11, la reacción entre tiosulfato y yodo transcurre con la siguiente estequiometría:



Puesto que un mol de yodo reacciona con dos moles de tiosulfato, el número de moles de tiosulfato será el doble del número de moles de yodo en el punto de equivalencia:

$$\text{Moles de tiosulfato} = 2 (\text{moles de yodo}) \Rightarrow V (\text{tiosulfato}) M (\text{tiosulfato}) = 2 V (\text{yodo}) M (\text{yodo})$$

Este tipo de razonamiento es el que habrá que utilizar para cualquier valoración redox, una vez ajustada la reacción correspondiente.

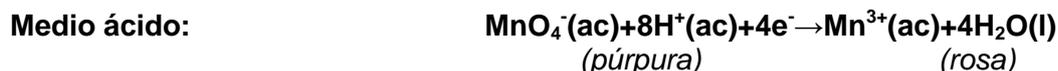
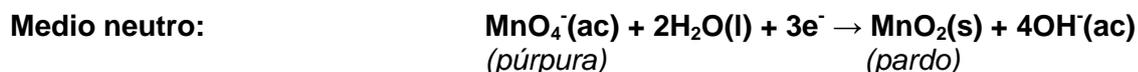
En la última parte de la práctica se distinguirán seis estados de oxidación del manganeso. Teniendo en cuenta la configuración electrónica de su capa externa, $3d^5 4s^2$, el manganeso puede presentar seis posibles estados de oxidación: +2, +3, +4, +5, +6 y +7. El KMnO_4 , conteniendo Mn(VII), es un agente oxidante y los productos de la reducción dependen del pH del medio tal y como se muestra en las siguientes reacciones:



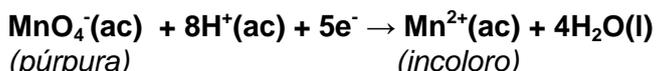
Al acidular la disolución, el Mn(VI) dismuta a Mn(VII) y Mn(IV)



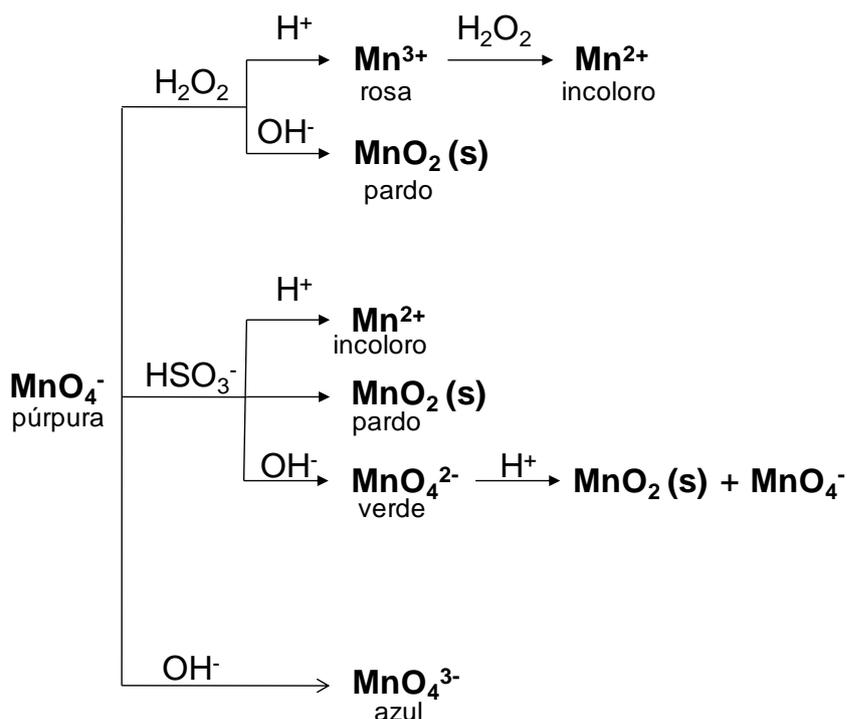
El ión Mn(V) es inestable con respecto a la dismutación a Mn(VI) y Mn(IV)



El ión Mn(III) es inestable con respecto a la dismutación a Mn(IV) y Mn(II)



Los distintos estados de oxidación del manganeso y las condiciones de su formación se pueden ver más claramente en el siguiente esquema:



MATERIAL Y REACTIVOS

Materiales

Bureta de 50 mL
 Soporte
 2 Matracas erlenmeyer de 250 mL
 Pipetas de 5, 10 y 25 mL
 Tubos de ensayo y gradilla
 Cuentagotas
 6 Vasos de precipitados de 100 mL
 Varilla de vidrio

Reactivos

Disolución problema de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sal de Mohr)
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,02 M
 H_3PO_4 2 M
 H_2SO_4 2 M
 Difenilaminosulfonato sódico al 0,2 %
 Disolución problema de H_2O_2
 KMnO_4 0,02 M (previamente valorada)
 H_2SO_4 concentrado
 NaHSO_3 0,1 M
 NaOH 6 M
 H_2O_2 3%

PRECAUCIONES DE SEGURIDAD

Hay que tener especial cuidado en la utilización del H_2SO_4 concentrado (puede ocasionar graves lesiones en contacto con la piel) y de las disoluciones de KMnO_4 y $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ que son tóxicos y se absorben a través de la piel.

En esta práctica se utilizan sustancias que son oxidantes fuertes y no deben desecharse por el desagüe, sino que se almacenarán en el laboratorio en recipientes etiquetados como "Disoluciones de Cr(VI)" y "Disoluciones de Mn" para su posterior tratamiento.

Debe tenerse precaución de no mezclar oxidantes y reductores en un mismo recipiente.

Las disoluciones ácidas y básicas diluidas, tras ser neutralizadas dan lugar a disoluciones no tóxicas que pueden verterse por el desagüe.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

(es aconsejable un fondo blanco si quieren verse con claridad los cambios de color)

a) Determinación de sulfato de hierro(II) con dicromato potásico

1º Preparar la bureta limpiándola y enjuagándola con una pequeña porción de la disolución de dicromato potásico 0,02 M, antes de llenar la bureta con dicha disolución (de concentración exactamente conocida puesto que $K_2Cr_2O_7$ es patrón primario) y enrasarla.

2º Tomar con una pipeta 5 mL de disolución de sulfato de hierro(II) de concentración desconocida y ponerlos en un matraz erlenmeyer. Añadir 5 mL de H_3PO_4 2 M, 5 mL de H_2SO_4 2 M y 10 gotas de indicador difenilaminosulfonato sódico al 0,2 % (su forma reducida es incoloro y la oxidada violeta). Agitar para homogeneizar la muestra.

3º Dejar caer lentamente el dicromato potásico desde la bureta al erlenmeyer sin dejar de agitar. El punto final de la valoración se obtiene por el cambio de color (de verde a violeta) de la disolución contenida en el erlenmeyer. La adición de ácido fosfórico a la disolución problema en un medio sulfúrico hace más sensible el viraje del indicador ya que el ácido fosfórico forma un complejo incoloro con el Fe(III) (en su ausencia las disoluciones de Fe(III) son de color amarillo).

4º Anotar el volumen de dicromato potásico gastado en la valoración.

NOTA: La valoración debe repetirse una vez más y hacer la media de las dos valoraciones para que el dato sea más fiable. Si hubiera discrepancias significativas entre las dos valoraciones, debería hacerse una tercera valoración.

b) Determinación de la concentración de peróxido de hidrógeno con permanganato potásico (permanganimetría)

1º Tras enjuagar bien la bureta con agua y con una pequeña porción de la disolución de permanganato potásico 0,02 M, llenar la bureta con dicha disolución y enrasarla. Puesto que la concentración de permanganato potásico debe ser conocida exactamente y el permanganato potásico no es patrón primario, esta disolución deberá estar valorada previamente.

2º Tomar con una pipeta 5 mL de peróxido de hidrógeno de concentración desconocida y ponerlos en un erlenmeyer. Añadir 15 mL de agua destilada y unas gotas de H_2SO_4 concentrado. Agitar para homogeneizar la muestra (en este caso el agente valorante actúa también como indicador del punto de equivalencia, pues mientras que el permanganato potásico es de color violeta intenso, las sales de manganeso(II) son incoloras).

3º Dejar caer lentamente el $KMnO_4$ desde la bureta al erlenmeyer sin dejar de agitar y esperando la decoloración de la disolución antes de añadir una nueva gota. El punto final de la valoración es la primera gota que produce un color violeta permanente en toda la disolución contenida en el erlenmeyer.

4º Anotar el volumen de permanganato potásico gastado en la valoración.

NOTA: La valoración debe repetirse una vez más y hacer la media de las dos valoraciones para que el dato sea más fiable. Si hubiera discrepancias significativas entre las dos valoraciones, debería hacerse una tercera valoración.

c) Aislar seis estados de oxidación del manganeso mediante reacciones de oxidación-reducción.

1º Disponer de seis vasos de precipitados y rotularlos con las letras A, B, C, D, E y F.

2º Añadir 5 mL de la disolución de KMnO_4 a los vasos rotulados como A, C, D, E y F y 1 mL al vaso B.

3º Vaso A: Añadir 5 mL de agua. Se observa una coloración púrpura característica del ión Mn(VII) .

4º Vaso B: Añadir lentamente y agitando 9 mL de NaOH 6 M y dejar estar la disolución. Lentamente aparecerá una coloración azul correspondiente al ión Mn(V) .

5º Vaso C: Añadir 1,5 mL de agua y 3,5 mL de NaOH 6 M, homogeneizar la disolución y a continuación adicionar gota a gota NaHSO_3 0,1 M hasta que desaparezca totalmente el color violeta; se pasará por un intermedio azul verdoso y finalmente se observará un color verde correspondiente al ión Mn(VI) .

6º Vaso D: Añadir 5 mL de agua y 1 gota de NaOH 6 M. Adicionar gota a gota, H_2O_2 al 3% agitando después de la adición de cada gota hasta obtener un precipitado de color pardo de óxido de Mn(IV) .

7º Vaso E: Añadir 2 mL de H_2O y 3 mL de H_2SO_4 2 M y agitar. Añadir gota a gota H_2O_2 al 3% agitando después de la adición de cada gota hasta obtener una coloración rosa de Mn(III) .

8º Vaso F: Añadir 2 mL de H_2O y 3 mL de H_2SO_4 2 M y agitar. Añadir gota a gota H_2O_2 al 3% agitando después de la adición de cada gota hasta que la disolución sea prácticamente incolora, indicando la presencia del ión Mn(II) .

RESULTADOS Y CUESTIONES

1. Escribir y ajustar las ecuaciones de los procesos redox ocurridos entre: a) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ y Fe^{2+} y b) KMnO_4 y H_2O_2 . Calcular el valor del potencial normal de los procesos estudiados.

DATOS: $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = + 0,771 \text{ V}$ $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = + 1,330 \text{ V}$
 $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = + 1,510 \text{ V}$ $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = + 0,682 \text{ V}$

2. Rellenar la tabla dada a continuación y calcular la molaridad de las disoluciones problema, detallando los cálculos realizados.

Sal de Mohr

	mL gastados de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
1ª valoración	
2ª valoración	
3ª valoración (si es necesario)	
MOLARIDAD DEL Fe^{2+}	

H_2O_2

	mL gastados de KMnO_4
1ª valoración	
2ª valoración	
3ª valoración (si es necesario)	
MOLARIDAD DEL H_2O_2	

3. Expresar la concentración de las disoluciones de FeSO_4 y H_2O_2 problema en g/L.
4. Calcular la concentración de las disoluciones valorantes en g/L y en equivalentes/L (Normalidad).
5. En la determinación de FeSO_4 : a) ¿por qué se añade ácido sulfúrico? b) ¿por qué se añade ácido fosfórico? c) ¿cómo actúa el indicador?
6. En la determinación de H_2O_2 : ¿Por qué es necesaria la adición de unas gotas de ácido sulfúrico? ¿por qué no es necesaria la adición de un indicador?
7. Escribir y ajustar las reacciones que tienen lugar en cada uno de los vasos (A-F) del apartado c).
8. Escribir y ajustar la reacción química que ocurriría al acidular la disolución contenida en el vaso C.

BIBLIOGRAFÍA

- Gómez, M.; Matesanz, A. I.; Sánchez, A.; Souza, P. *Laboratorio de Química*. 2ª ed. Práctica 10. Ediciones de la Universidad Autónoma de Madrid, 2005.
- Harris, D. C. *Análisis Químico Cuantitativo*. 2ª ed. Capítulo 16. Ed. Reverté, 2001.
- Burriel, F.; Lucena, F.; Arribas, S.; Hernández, J. *Química Analítica Cualitativa*. 16ª ed. Capítulo 10. Ed. Paraninfo, 1998.
- Chang, R. *Química*. 9ª ed. Capítulo 4. Ed. Mc Graw Hill, 2007.