

PRÁCTICA N°1: VOLUMETRÍA REDOX, PERMANGANIMETRÍA

Antes de comenzar con el desarrollo de la práctica es importante definir unos conceptos teóricos básicos para mejorar la comprensión de dicha práctica.

VOLUMETRÍA

Los métodos volumétricos se engloban en los denominados métodos clásicos de análisis. Son muy utilizados en los laboratorios industriales y de control, debido a que se ejecutan con gran rapidez.

El análisis volumétrico es conocido con el nombre de **Volumetría** y consiste en medir el volumen de una disolución reactivo de concentración conocida, para reaccionar cuantitativamente con la sustancia a determinar. La cantidad de sustancia desconocida, se calcula a partir del volumen consumido, aplicando la estequiometría de la reacción que se produce.

Un valorante, solución valorada o solución patrón es la disolución del reactivo que se va añadiendo para determinar el analito y a esta operación se le conoce como **Valoración**.

El reactivo patrón se deposita en un erlenmeyer y el valorante en una bureta. Se va añadiendo valorante al erlenmeyer hasta llegar al punto en que se termina la reacción. Éste es el **punto de equivalencia** (los dos reactivos han reaccionado estequiométricamente). El volumen de valorante gastado es el volumen de equivalencia, que utilizamos para calcular la cantidad de sustancia que se ha valorado. Para determinar el punto de equivalencia visualmente (fin de la reacción), se añade un indicador en concentración muy baja a la reacción, que experimentará cambios de color cuando la reacción se acerque al punto de equivalencia. Este punto se conoce como **punto final** y no suele coincidir con el punto de equivalencia, debido al **error sistemático de valoración**.

El error sistemático de valoración es la diferencia entre la concentración real del analito y la concentración calculada experimentalmente. Existen tres tipos de errores:

- **Error químico:** Se debe a la diferencia entre los puntos final y de equivalencia.
- **Error Visual:** Se debe a la limitada capacidad ocular para comparar colores.
- **Error de indicador:** Se debe al consumo de solución valorante por el propio indicador, para que se transforme y dé lugar al cambio de color.

Para reducir el error sistemático de valoración la volumetría debe cumplir los siguientes requisitos:

- La estequiometría de la reacción entre analito y valorante debe ser fija y conocida para poder realizar los cálculos.
- La reacción debe ser rápida y cuantitativa, comprobando que reacciona el 99,9.
- Disponer de métodos adecuados para determinar el punto de equivalencia.

VALORACIÓN CON UN PATRÓN PRIMARIO

En los métodos volumétricos de análisis químico cuantitativo, tiene gran importancia la exactitud con que se conoce la concentración de la disolución del reactivo valorante, cuyo requisito es conocer la masa exacta de reactivo utilizada. A este tipo de reactivo se le conoce como **Patrón primario** y debe cumplir:

- Tener un alto grado de pureza ($> 99,9\%$).
- Composición exacta con su fórmula.
- Ser estable en disolución sin cambiar su composición por secado o aumento de la temperatura.
- No debe absorber agua ni CO_2 de la atmósfera, además de no contener agua de cristalización ya que podría deshidratarse con el tiempo.
- Tener un peso molecular elevado para reducir el error de la pesada.

Los patrones primarios más comunes utilizados en las distintas volumetrías son:

- Volumetrías de neutralización: Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, HgO , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.
- Volumetrías de **Oxidación-Reducción**: $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, KBrO_3 , KIO_3 , I_2 , K_2CrO_7 , **$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$** .
- Volumetrías de precipitación: AgNO_3 y NaCl .

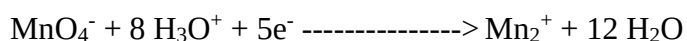
VOLUMETRÍAS REDOX. PERMANGANIMETRÍAS

Antes de entrar de lleno en las permanganimetrías, conviene hacer un pequeño inciso sobre la definición de las reacciones de Oxidación-Reducción (REDOX).

Las reacciones redox son aquellas en las que se produce una transferencia de electrones de una especie a otra, hay una sustancia **reductora** (capaz de ceder electrones) y otra sustancia **oxidante** (Acepta los electrones cedidos). Es importante recalcar que una no tiene lugar sin la otra, es decir, si existe una reacción de oxidación existe otra de reducción y viceversa, se presentan siempre como un par conjugado.

En consecuencia, podemos decir que las valoraciones redox se basan en la transferencia cuantitativa de electrones entre un electrolito valorante y una sustancia problema.

Las permanganimetrías deben su nombre a que el agente oxidante utilizado es el **permanganato potásico (KMnO₄)**. Es un oxidante fuerte y normalmente se utiliza en medio ácido (de ahí la necesidad de utilizar ácido sulfúrico en la disolución). La semi-reacción que se produce es:



En esta valoración no se necesita la utilización de un indicador, ya que el anión MnO₄⁻ es violeta y cuando el resto de reactivos de la reacción volumétrica en la que participa son incoloros, el primer exceso de MnO₄⁻ que se añade origina un color rosáceo en la disolución, indicando que se ha llegado al punto final.

El permanganato potásico no reúne los requisitos de un patrón primario, por lo que será necesario realizar una valoración del mismo con un patrón que sí sea primario como el oxalato potásico. Una vez valorado, se puede utilizar el KMnO₄ como patrón para valoraciones de peróxido de hidrógeno (H₂O₂), como es el caso que nos concierne para esta práctica.

Un detalle importante a tener en cuenta, es que la disoluciones de KMnO₄ se deben guardar en frascos de color topacio para evitar su descomposición por la acción de la luz. Además el KMnO₄ debe dejarse caer directamente sobre la disolución que se valora, no dejándolo resbalar por las paredes del erlenmeyer, ya que esas gotas pueden hacer que nos desviemos del punto final de la reacción, tomando un valor en exceso de KMnO₄ utilizado.

PRÁCTICA

En primer lugar como paso previo a la realización en sí de la práctica, enumeraremos el material necesario para llevarla a cabo:

MATERIAL

- 1 vaso de precipitados de 100 ml.
- 1 vaso de precipitados de 150 ml.
- 2 embudos (pequeño y grande).
- 1 varilla.
- 2 erlenmeyer de 250 ml.
- 1 bureta.
- 1 probeta 25 ml.
- 1 pipeta. De 10 ml.
- Lana de vidrio.

PRODUCTOS

- $\text{KMnO}_{4(\text{ac})}$ que utilizaremos para la permanganimetría.
- $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_{4(\text{s})}$ patrón primario para valorar el KMnO_4 .
- $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{ac})}$ (proporción 1:5) para crear un medio ácido (acidificar la disolución).
- $\text{H}_2\text{O}_{2(\text{ac})}$ componente a valorar.

Como último paso previo antes de desarrollar la práctica conviene dar una breve explicación de en qué consiste **enjuagar**, **cebar** y **enrasar** la bureta y la pipeta.

Para el enjuague se toma la bureta y se echa un poco de permanganato potásico para limpiarla de posibles impurezas y restos del lavado. Abrimos la llave vertiéndolo sobre el vaso de precipitados y lo desechamos. Posteriormente se llena en exceso con el permanganato y se vuelve a abrir la llave para expulsar el aire contenido, hasta que quede totalmente llena y sin aire, a este procedimiento se le llama **cebado**. Por último, se vuelve a abrir la llave haciendo coincidir el contenido de permanganato con el cero marcado en la bureta, quedando ya **enrasada**. El permanganato vertido en estos dos últimos pasos (cebado y enrasado) no se desecha, se puede reutilizar ya que habíamos enjuagado anteriormente la bureta.

En el caso de la pipeta se obra de igual forma, pero lo haremos con peróxido de hidrógeno utilizando el dedo para taparla por la parte superior, pues no dispone de llave como la bureta.

DESARROLLO DE LA PRÁCTICA

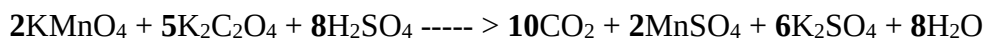
Queremos valorar peróxido de hidrógeno (H_2O_2) mediante un patrón (en este caso no es primario), permanganato potásico (KMnO_4), del que conocemos que su molaridad es aproximadamente 0,1 M, lo que nos supone un problema ya que necesitamos conocer su molaridad exacta (o lo más exacta posible). Para ello realizaremos una valoración previa del permanganato con un patrón primario.

Como patrón primario utilizaremos oxalato potásico sólido, con una masa molecular de 184,24 gr, una riqueza del 98% y con una molécula de agua de cristalización (nótese que no cumple estrictamente dos de las condiciones que se han enumerado para los patrones primarios, pero es igualmente válido).

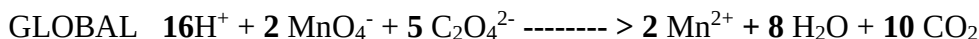
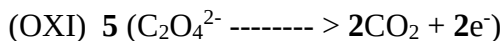
VALORACIÓN DE KMnO_4 CON $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$

En primer lugar debemos conocer la reacción ajustada que se produce e identificar las semi-reacciones de oxidación y reducción, que serán la base de nuestra práctica.

La reacción principal producida es:



Las semi-reacciones de oxidación y reducción son:



De la reacción deducimos que 2 moles de $KMnO_4$ reaccionan con 5 moles de $K_2C_2O_4$, que es la relación que vamos a utilizar (5/2).

Ahora tenemos que calcular la cantidad de oxalato potásico que necesitamos. Por el guion de la práctica sabemos que necesitamos la cantidad exacta de $K_2C_2O_4$ equivalente a los moles contenidos en 10 ml de disolución de $KMnO_4$. Hacemos el cálculo:

$$M_{KMnO_4} = \frac{n_{KMnO_4}}{V_{KMnO_4}} \quad n = M \cdot V = 0,1 \cdot 0,01 = 10^{-3}$$

Aplicamos la relación 5/2 de la estequiometría:

$$\frac{n_{K_2C_2O_4}}{n_{KMnO_4}} = \frac{5}{2} \quad n_{K_2C_2O_4} = 2,5 \cdot n_{KMnO_4}$$

$$n_{K_2C_2O_4} = n_{K_2C_2O_4} \cdot H_2O = \frac{masa_{K_2C_2O_4 \cdot H_2O}}{Mm_{K_2C_2O_4 \cdot H_2O}}$$

$$masa_{K_2C_2O_4 \cdot H_2O} = 2,5 \cdot 10^{-3} \cdot 184,24 = \mathbf{0,46 \text{ gramos}}$$

Pero como hemos dicho la riqueza del oxalato es del 98%, por lo tanto la masa real será:

$$0,46 \times \frac{1}{0,98} = \mathbf{0,47 \text{ gr de reactivo}}$$

Una vez calculada la cantidad de oxalato potásico necesaria podemos comenzar con la práctica.

Para que reaccionen permanganato y oxalato es necesario elevar la temperatura, por lo que en primer lugar preparamos el erlenmeyer para ir ganando tiempo.

Colocamos el erlenmeyer vacío en la báscula y la taramos a cero (botón *tare* o *T*). Echamos una cantidad que se aproxime a los 0,47 gr de oxalato al erlenmeyer (en este caso hemos echado 0,44 gr) y le añadimos agua destilada hasta alcanzar 100 ml. Seguido medimos 25 ml de ácido sulfúrico (1:5) en la probeta y lo añadimos a la disolución para acidificarla, ya que necesitamos un medio ácido para que la reacción se lleve a cabo.

Para obtener una valoración más exacta preparamos de igual forma un segundo erlenmeyer al que le hemos añadido 0,45 gr de oxalato potásico. De esta forma podremos realizar una media con los resultados obtenidos de ambas valoraciones.

Una vez preparados los dos erlenmeyer los ponemos a calentar en un baño de arena, lo que nos dará una mayor velocidad de reacción.

Mientras se calientan los erlenmeyer colocamos lana de vidrio en uno de los embudos, filtramos sobre un vaso de precipitados 150 ml de permanganato y enrasamos la bureta con el permanganato (recuérdese que hay que evitar en la medida de lo posible la exposición a la luz del permanganato).

Tomamos el primer erlenmeyer (ya caliente), lo colocamos bajo la bureta y a la vez que lo movemos (para favorecer la reacción) vamos añadiendo lentamente el permanganato. Notaremos que al reaccionar desaparece su color violeta (es posible que las primeras gotas tarden en hacerlo), de no ser así sería necesario calentarlo más el erlenmeyer. Cuando nos acerquemos al punto de equivalencia (a falta de unos 5 ml) la adición de permanganato se realizará gota a gota hasta que el erlenmeyer se tiña de un color rosáceo. En este punto (punto final), cerramos la llave y anotamos la cantidad de permanganato consumido de la bureta (en este caso 10 ml). Ya podemos calcular la molaridad del permanganato.

DATOS:

$$V_{\text{KMnO}_4} = 10 \text{ ml} = 0,01 \text{ l}$$

$$\text{masa}_{\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0,44 \text{ gr (riqueza 98\%)}$$

$$\text{masa real}_{\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0,44 \cdot 0,98 = 0,43 \text{ gr}$$

$$\text{masa molecular}_{\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 184,24 \text{ gr/mol}$$

$$\text{Relación } \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 / \text{KMnO}_4 = 5/2$$

$$M_{\text{KMnO}_4} = \frac{2}{5} \cdot \frac{m}{M_m \cdot V} = \frac{2}{5} \cdot \frac{0,43}{184,24 \cdot 0,01} = \mathbf{0,0933 \text{ M}}$$

Con el segundo erlenmeyer actuamos de la misma forma que lo hemos hecho con el primero, obteniendo los siguientes datos:

$$V_{\text{KMnO}_4} = 10 \text{ ml} = 0,01 \text{ l}$$

$$\text{masa}_{\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0,45 \text{ gr (riqueza 98\%)}$$

$$\text{masa real}_{\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0,45 \cdot 0,98 = 0,44 \text{ gr}$$

$$M_{\text{KMnO}_4} = \frac{2}{5} \cdot \frac{0,44}{184,24 \cdot 0,01} = \mathbf{0,0955 \text{ M}}$$

Con los dos valores obtenidos realizamos la media, que será referencia para la valoración del peróxido de hidrógeno:

$$M_{media} = \frac{0,0933 + 0,0955}{2} = \mathbf{0,0944\ M}$$

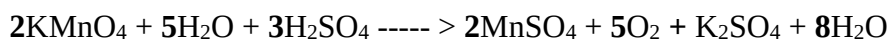
Al comenzar la práctica sabíamos que el permanganato potásico era aproximadamente 0,1 M, pero tras su valoración con el oxalato sabemos que es de **0,0944 M**.

Nótese que en los dos erlenmeyer hemos utilizado la misma cantidad de permanganato, a pesar de que se habían añadido cantidades distintas de oxalato. Esto se debe al error visual de apreciación (recuérdese el error sistemático) a la hora de cerrar la bureta y a la ínfima diferencia entre las cantidades de reactivo (0,44 gr y 0,45 gr).

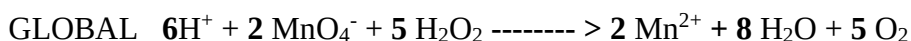
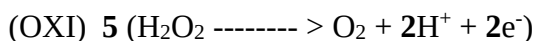
VALORACIÓN DE H₂O₂ CON KMnO₄

Como en la anterior valoración primero debemos conocer la reacción ajustada que se produce:

La reacción principal producida es:



Las semi-reacciones de oxidación y reducción que se producen son:



De la reacción deducimos que 5 moles de H₂O₂ reaccionan con 2 moles de KMnO₄, que como hicimos en la valoración con oxalato es la relación que vamos a utilizar (5/2).

Ahora ya disponemos de los datos necesarios para realizar la valoración de peróxido de hidrógeno con permanganato potásico.

En este caso, a diferencia del anterior, no es necesario calentar el erlenmeyer ya que el H₂O₂ y el KMnO₄ reaccionan a temperatura ambiente, por lo que la valoración será más rápida que en el caso del K₂C₂O₄ y el KMnO₄.

Utilizando la pipeta (debidamente enrasada) medimos 10 ml de H₂O₂ y los vertimos en el erlenmeyer, añadiendo agua destilada hasta alcanzar un volumen de 100 ml. Medimos con la probeta 10 ml de H₂SO₄ (1:5) y lo añadimos a la disolución para acidificarla.

Análogamente a la valoración con el oxalato, enrasamos la bureta a cero con el permanganato que hemos valorado (no hace falta limpiarla, usamos el mismo agente

oxidante) y vamos vertiéndolo poco a poco sobre la disolución de H_2O_2 hasta que adquiriera un tono rosáceo, momento en el que cerramos la bureta y anotamos la medida utilizada (en este caso 12,7 ml de KMnO_4). Con los datos disponibles podemos calcular la molaridad del H_2O_2 .

DATOS:

$$V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 10 \text{ ml} = 0,01 \text{ l}$$

$$M_{\text{KMnO}_4} = 0,0944 \text{ M}$$

$$V_{\text{KMnO}_4} = 12,7 \text{ ml} = 0,0127 \text{ l}$$

$$\text{Relación } \text{H}_2\text{O}_2 / \text{KMnO}_4 = 5/2$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{5}{2} \cdot \frac{M_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4}}{V_{\text{H}_2\text{O}_2}} = \frac{5}{2} \cdot \frac{0,0944 \cdot 0,0127}{0,01} = \mathbf{0,2997 \text{ M}}$$

De nuevo, igual que con el oxalato, realizamos una segunda valoración de H_2O_2 con KMnO_4 con la que haremos la media para ganar en exactitud. De esta segunda valoración obtenemos un volumen de permanganato utilizado de 12,2 ml. Calculamos la molaridad con los datos disponibles:

DATOS:

$$V_{\text{H}_2\text{O}_2} = 10 \text{ ml} = 0,01 \text{ l}$$

$$M_{\text{KMnO}_4} = 0,0944 \text{ M}$$

$$V_{\text{KMnO}_4} = 12,2 \text{ ml} = 0,0122 \text{ l}$$

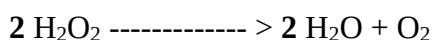
$$\text{Relación } \text{H}_2\text{O}_2 / \text{KMnO}_4 = 5/2$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{5}{2} \cdot \frac{M_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4}}{V_{\text{H}_2\text{O}_2}} = \frac{5}{2} \cdot \frac{0,0944 \cdot 0,0122}{0,01} = \mathbf{0,2879 \text{ M}}$$

Realizamos la media con los valores obtenidos de las valoraciones:

$$M_{\text{media}} = \frac{0,2997 + 0,2879}{2} = \mathbf{0,2938 \text{ M}}$$

Ahora ya sólo nos queda calcular los volúmenes de la disolución de H_2O_2 . Teniendo en cuenta que la reacción de descomposición es:



Sabiendo que el volumen molar de 1 mol de cualquier gas en C.N. es de **22,4 l**, el H₂O₂ contenido en **1 l** de disolución es:

$$1 \text{ l}_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot \frac{0,2938 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}_2}}{1 \text{ l}_{\text{H}_2\text{O}_2}} \cdot \frac{1 \text{ mol}_{\text{O}_2}}{2 \text{ mol}_{\text{H}_2\text{O}_2}} \cdot \frac{22,4 \text{ l}}{1 \text{ mol}_{\text{O}_2}} = \mathbf{3,29 \text{ l}_{\text{O}_2}}$$

1l de disolución de H₂O₂ produce **3,2928 l** de O₂ en C.N.

Conclusión: La disolución es de **3,29 volúmenes** en C.N.