

ESTUDIO INTRODUCTORIO A LAS TITULACIONES POTENCIOMÉTRICAS. PERMANGANIMETRÍA

Silvia Citlalli Gama, Norma Ruth López, Carolina Flores, María de la Paz Orta, Alberto Colín y María del Rosario Covarrubias
Revisores

1. INTRODUCCIÓN

En las reacciones electroquímicas la partícula intercambiada es el electrón. La reacción general puede expresarse como:



Este proceso se ve afectado por la fuerza iónica, la temperatura y las reacciones colaterales que afecten las concentraciones efectivas de M y N^{n^-} .

Desde la visión electroquímica éste proceso se caracteriza por el valor del potencial normal de reducción, $E^\circ_{N^{n^-}/M}$, el valor se obtiene experimentalmente al comparar el proceso redox de interés (se asume que es de reducción, cátodo) contra un proceso redox de referencia por convención es $H^+/H_{2(g)}$ (Electrodo Normal de Hidrógeno, que se asume como oxidación, ánodo).

La ecuación fundamental para estudiar estos procesos es la de Nerst-Peters que relaciona el potencial de media celda con las concentraciones de las especies oxidante (M) y reductora (N^{n^-}) y a 25°C se expresa como:

$$E = E^\circ - \frac{0.06V}{n} \log \left(\frac{[N^{n^-}]}{[M]} \right) \quad (2)$$

En el presente documento denominaremos a $[M]$ y $[N^{n^-}]$ como las concentraciones efectivas de las especies M y N^{n^-} , respectivamente; es decir, las concentraciones de las formas químicas M y N^{n^-} específicamente.

Desde la visión termodinámica la reacción (1) se considera como una reacción de formación en donde la especie N^{n^-} es el donador, la especie M es elceptor y los electrones son la partícula: la constante correspondiente se calcula como:

$$\log k_f = \frac{E^0(n)}{0.06V} \quad (3)$$

Y se expresa como:

$$k_f = \frac{[N^{n-}]}{[M][e^-]^n}$$

Los usos que se le han dado a las reacciones electroquímicas son muy variados y en química analítica no es la excepción.

2. REFLEXIONES PREVIAS (INVESTIGACIÓN PREVIA)

1. ¿Cuáles son las variables que afectan las reacciones electroquímicas?
2. Condiciones experimentales necesarias para la permanganimetría.
3. ¿Cómo se prepara una disolución de permanganato?
4. Normalización de una disolución de permanganato
5. Oxidantes y reductores de uso común en química analítica.
6. Características de un patrón primario
7. ¿Qué es potenciometría?
8. ¿Cuáles son las partes de una celda potenciométrica?
9. ¿Cuáles son las características de un electrodo de referencia?
10. Normalización de la disolución de permanganato
11. Investigar los potenciales normales de los pares $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{CO}_{2(g)}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

3. OBJETIVOS DE APRENDIZAJE

GENERALES

1. Estudiar las potencialidades y los parámetros que afectan a las reacciones electroquímicas.
2. Utilizar los procesos de oxido-reducción en la caracterización y/o cuantificación.
3. Utilizar alguno de los modelos disponibles para explicar y predecir el comportamiento de los procesos oxido-reducción.

PARTICULARES

1. Identificar los componentes de la celda potenciométrica.
2. Utilizar las escalas de predicción de reacciones.

3. Aplicar las Tablas de Concentraciones al Equilibrio y de Variación de Concentraciones en el contexto de las reacciones oxido-reducción.
4. Entender el concepto de cuantitatividad y su importancia en la calidad del resultado analítico obtenido.
5. Extraer información de los resultados obtenidos en una titulación potenciométrica.
6. Entender la importancia del correcto uso de los instrumentos, materiales y reactivos.

4. PARTE EXPERIMENTAL

Equipos, materiales, reactivos y disoluciones

Revisar el documento anexo correspondiente

Actividades experimentales

Actividad 1. Preparación de la disolución de KMnO_4 0.02 mol/L

1. Pesar aproximadamente 3.25 g de KMnO_4 , transferir a un vaso de precipitados de 1 L, añadir 750 mL de agua desionizada para disolver y cubrir el vaso con un vidrio de reloj. Calentar a ebullición suave durante 30 minutos.
2. Dejar reposar por 24 horas, filtrar la disolución a través de un embudo de vidrio sinterizado (con un matraz de Kitasato y la ayuda de vacío), transferir a un matraz volumétrico de 1 L y completar el aforo, almacenar en un frasco ámbar.

Actividad 2. Normalización de la disolución de KMnO_4 0.02 mol/L

1. Colocar en un vaso de precipitados de 50 mL, limpio y seco, un volumen de disolución de permanganato. Llenar la bureta con la disolución.
2. Pesar aproximadamente, pero con exactitud, 67 mg de oxalato de sodio, transferirlos a un matraz Erlenmeyer de 125 mL, adicionar 10 mL de H_2SO_4 4 mol/ y agua hasta aproximadamente 50 mL.
3. Calentar la disolución a una temperatura entre 60 y 70°C (esto se hace evidente cuando aparecen ligeros vapores).
4. Titular con la disolución de KMnO_4 hasta que prevalezca una ligera tonalidad rosa.
5. Repetir la titulación otras dos veces para tener tres datos.
6. Registrar los resultados en la bitácora.

Actividad 3. Titulación potenciométrica de las disoluciones reductoras problema.

1. Colocar en un vaso de precipitados de 50 mL, limpio y seco, un volumen de disolución de permanganato. Llenar la bureta con la disolución.
2. Para cada caso, tomar un volumen adecuado de un estándar de hierro (II) o de agua oxigenada tal que se gaste el 75 % de la bureta al volumen de punto final de la titulación.
3. Adicionar 10 mL de H_2SO_4 4 mol/L y agua hasta aproximadamente 50 mL.
4. Introducir los electrodos y conectarlos al multímetro.

NOTA: Cuidar que el electrodo de referencia quede conectado al cable negro del multímetro.

5. Con agitación constante titular con la disolución de KMnO_4 y tomar la lectura de potencial después de cada adición.

NOTA: Para la titulación de peróxido de hidrógeno, registrar el potencial después de 5 segundos de la adición del titulante, debido a que se libera oxígeno en el proceso.

6. Registrar los resultados en la bitácora.

5. APOYO PARA EL MANEJO RESULTADOS Y LA DISCUSIÓN

Actividad 2. Normalización de la disolución KMnO_4

1. Calcular la concentración promedio del KMnO_4 .
2. Calcular la desviación estándar del resultado.
3. Calcular la desviación estándar relativa, DER, del resultado.
4. Calcular el Intervalo de Confianza del resultado.

Actividad 3. Titulación potenciométrica de las disoluciones reductoras problema.

1. Obtener la gráfica de E vs vol. agregado.
2. Obtener los gráficos de primera y segunda derivada.
3. Determinar el volumen de punto final de la titulación.
4. Determinar el valor del E° puede hacer por inspección visual de la gráfica de titulación o por el gráfico de Gran.
5. Determinar la concentración de la disolución original de Hierro (II) o peróxido.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Harris, Daniel C., *Análisis Químico Cuantitativo*. Editorial Reverte, 3ª edición, España, 2003.
- [2] Scorer, Ted; Perkin, Michael; Buckley, Mike; *Measurement Good Practice Guide No. 70; Weighing in the Pharmaceutical Industry*. National Physical Laboratory, Reino Unido, 2004.
- [3] *El ABC de la pesada*. Mettler-Toledo, Suiza, 2003.
- [4] Guiteras, J; Rubio, R. y Fonrodona, G.; *Curso Experimental de Química analítica*. Editorial Síntesis, 1ª edición, España, (s/año).
- [5] Miller, J. N. y Miller, J. C.; *Estadística y Quimiometría en Química Analítica*. Editorial Prentice Hall, 4ª edición, Madrid, 2002.
- [6] Baeza, J. A.; *Expresión gráfica de las reacciones químicas. Reacciones en disolución y en las interfaces en condiciones de amortiguamiento simple*, 1ª edición, México, 2010.
depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/LIBRO_TEXTO_DIAGRAMAS_ALEX_BAEZA_2010_17628.pdf
- [7] Baeza, J. A. y de Santiago, a.; *Documento de apoyo: Reacciones redox: Manejo de datos, cálculo de $K_{reacción}$* , 1ª edición, México, 2007.
depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Documento_Apoyo_Escala_pe_Kreac_2010_11_11139.pdf
- [8] De Santiago, A.; *Formulario para análisis de resultados de valoraciones ácido-base*, 1ª edición, México, 2008.
depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Documento_de_Apoyo_Derivadas_datos_pH_3612.pdf