



## ESTEQUIOMETRÍA: REACCIONES DE ÓXIDO – REDUCCIÓN.

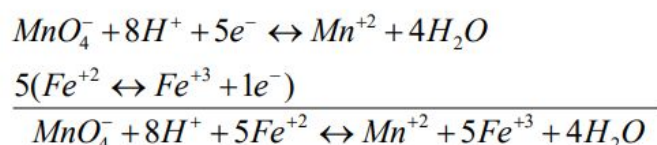
### 1. Objetivos

- Ilustrar ideas y definiciones propias de la estequiometría
- Familiarizar al estudiante con los conceptos involucrados en las valoraciones de óxido – reducción.
- Adquirir la destreza necesaria para realizar correctamente una valoración redox.

### 2. Marco teórico

Una **valoración redox** se basa en una reacción de óxido-reducción entre el analito y el valorante. Es decir, son aquellas valoraciones en las que en la reacción que tiene lugar entre el analito y el valorante hay transferencia de electrones: una de las sustancias gana electrones y simultáneamente la otra los pierde. La sustancia que gana electrones se **reduce**, disminuye su estado de oxidación y por lo tanto es el **agente oxidante**. La sustancia que pierde electrones aumenta su estado de oxidación, es quien se **oxida** y actúa como **agente reductor**.

Ejemplo: En la valoración del  $\text{Fe}^{+2}$  con  $\text{MnO}_4^-$  se produce la siguiente reacción de óxido-reducción:



El  $\text{MnO}_4^-$  se reduce a  $\text{Mn}^{+2}$  por lo tanto es el agente oxidante. El  $\text{Fe}^{+2}$  se oxida a  $\text{Fe}^{+3}$  por lo tanto es el agente reductor.

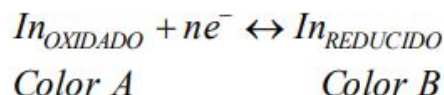
#### Detección del punto final

##### Métodos basados en el empleo de indicadores visuales:

- Auto-indicador:** cuando el agente valorante presenta un color intenso puede actuar como su propio indicador, por ejemplo una pequeña cantidad de  $\text{KMnO}_4$  da un matiz rosado pálido a la solución que se está valorando, que de otro modo es incolora. Así, la aparición del color, debido al primer exceso de  $\text{KMnO}_4$  marca el punto final.
- Indicador específico:** son sustancias que reaccionan de modo específico con una de las especies participantes en la reacción de valoración produciendo una modificación de color. El más conocido es el almidón, que produce un color azul intenso con el yodo, otro es el ión tiocianato quien forma un complejo de color rojo con el  $\text{Fe}^{+3}$ .
- Indicador redox:** son sustancias cuyo comportamiento depende solamente de la variación de potencial del sistema y no específicamente de la variación de la concentración de alguna de las sustancias reaccionantes. Su campo de aplicación es mucho más extenso que el de los mencionados anteriormente. Podemos escribir la

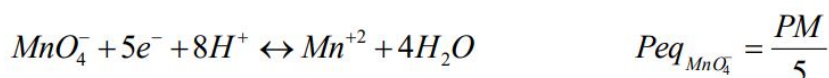


semirreacción del proceso responsable del viraje de un indicador redox como se indica a continuación:



### Permanganimetría

En las aplicaciones analíticas más comunes, el ión permanganato se reduce a ión manganeso (II) según la reacción:



Esta reacción tiene lugar sólo en soluciones de concentración igual o mayor de 0,1M de ácido fuerte ( $H_2SO_4$ ). En medios menos ácidos el producto resultante puede ser: Mn (II), Mn (IV) o Mn (VI), según las reacciones:

Reacciones del $KMnO_4$ según el pH del medio		
medio	reacción	Peq
ácido débil, neutro o alcalino	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \leftrightarrow MnO_2 + 2H_2O$	PM/3
alcalino débil	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \leftrightarrow MnO_2 + 4HO^-$	PM/3
alcalino fuerte	$MnO_4^- + 1e^- \leftrightarrow MnO_4^{2-}$	PM/1

El  $KMnO_4$  es un oxidante más poderoso que el  $K_2Cr_2O_7$ . Sus soluciones no pueden emplearse para valorar muestras en presencia de ión cloruro pues lo oxida a cloro.

### Indicación del punto final

Las soluciones de  $KMnO_4$  son de un color púrpura intenso. Este color, es suficiente como para emplearlo como indicador del punto final en la mayoría de las volumetrías en que se emplea, haciendo innecesario el uso de indicadores. Por ejemplo, basta con agregar 0,1 ó 0,2 mL (una o dos gotas) de una solución 0,1000 N de  $KMnO_4$  (primer exceso de  $KMnO_4$ ) para que 100 mL de una solución incolora tome un color rosado pálido persistente por 30 segundos. El punto final del permanganato no es persistente, porque el exceso de iones permanganato reacciona lentamente con los iones manganeso (II), que se encuentran en concentración relativamente elevada en el punto final:



La constante de equilibrio de esta reacción es grande, pero afortunadamente, la velocidad a la que se alcanza el equilibrio es tan lenta, que una vez alcanzado el punto final la decoloración se produce gradualmente, permitiendo observar el color rosado pálido durante 30 segundos.

### Preparación y estabilidad de una solución de $KMnO_4$

Las soluciones de permanganato de potasio no son totalmente estables, porque sus iones tienden a oxidar el agua según la reacción:

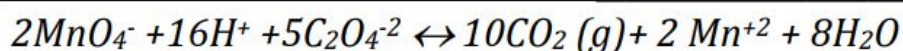
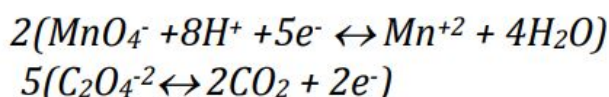


Esta reacción es sumamente lenta, pero es catalizada por la luz, calor, ácidos, bases, manganeso (II) y (IV). Sin embargo, pueden prepararse soluciones moderadamente estables, si se minimiza el efecto de los catalizadores, principalmente el  $\text{MnO}_2$ . El  $\text{MnO}_2$  es un contaminante del permanganato de potasio sólido, incluso el de mejor calidad. Además este compuesto se forma en las soluciones recién preparadas como consecuencia de la reacción del  $\text{KMnO}_4$  con la materia orgánica y las partículas en suspensión, las cuales están presentes en el agua destilada empleada para la preparación de las soluciones. Por lo tanto, para preparar y mantener las soluciones de  $\text{KMnO}_4$  deben tomarse las siguientes precauciones:

- Eliminar todo el  $\text{MnO}_2$
- a. Hervir la solución inicial (para acelerar el proceso de oxidación de la materia orgánica) o dejar reposar durante 24 h o más (para que la reacción alcance el equilibrio).
- b. Filtrar con crisol (no debe usarse filtro de papel, ya que es materia orgánica y reacciona con el  $\text{KMnO}_4$  formando nuevamente  $\text{MnO}_2$ ).
- Evitar la acción de la luz: guardar en frascos color caramelo y en la oscuridad.

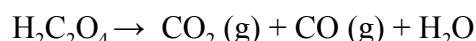
#### Valoración de las soluciones de $\text{KMnO}_4$

Las soluciones de  $\text{KMnO}_4$  no son estables y por lo tanto deben valorarse periódicamente. Existen excelentes patrones primarios para valorar las soluciones de permanganato de potasio. El patrón más empleado es el oxalato de sodio ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ). La reacción de valoración es la siguiente:



Esta reacción es compleja y tiene lugar lentamente, incluso a temperaturas elevadas, a menos que el Mn (II) esté presente, ya que actúa como catalizador. Así, cuando se añaden los primeros mililitros de permanganato de potasio a una solución caliente de oxalato de sodio, transcurren varios segundos antes de que desaparezca el color del permanganato de potasio. A medida que aumenta la concentración de Mn (II) la reacción es cada vez más rápida como resultado de la auto-catálisis. Para que la valoración se lleve a cabo satisfactoriamente se deben tener en cuenta los siguientes requisitos:

- Valorar en caliente 60–90°C (acelera la reacción) ya que si se supera esta temperatura, se descompone el oxalato según la reacción:



- Añadir de golpe aproximadamente el 90 % del  $\text{KMnO}_4$  (debe conocerse de antemano la concentración aproximada del  $\text{KMnO}_4$ ).
- Valorar rápidamente y agitando.



### 3. Materiales y reactivos

- Vaso de precipitado de 100 mL (2)
- Vidrio de reloj (1)
- Erlenmeyer de 100 mL (3)
- Bureta de 25 mL (1)
- Pipeta aforada de 10 mL (1)
- Plancha de calentamiento con agitación (1)
- Agitador magnético (1)
- Frasco lavador (1)
- Termómetro (1)
  
- $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$
- $\text{KMnO}_4 \sim 0.1 \text{ M}$
- $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 3M}$
- Muestra problema

### 4. Parte experimental

#### 4.1. Valoración del permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ )

- 4.1.1. Establezca la ecuación balanceada para la reacción del  $\text{MnO}_4^-$  con  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  que produce  $\text{Mn}^{+2}$  y  $\text{CO}_2$ , en medio ácido.
- 4.1.2. Calcule la cantidad de oxalato de sodio,  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , necesaria para reaccionar con 10 mL de solución de  $\text{KMnO}_4 \text{ 0.1 M}$ .
- 4.1.3. Pese el  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  calculado en el numeral anterior en una balanza que tenga al menos una incertidumbre de 0.01 g.
- 4.1.4. Transfiera con agua y cuantitativamente el oxalato de sodio a un erlenmeyer de 100 mL. Disuelva la solución completamente en agua y adicione 5 mL de ácido sulfúrico 3 M.
- 4.1.5. Caliente la solución anterior en una plancha de calentamiento hasta que la temperatura sea aproximadamente de  $80^\circ\text{C}$ .
- 4.1.6. Llene una bureta de 25 mL, previamente lavada y purgada, con la solución de  $\text{KMnO}_4$  que se va a valorar e inicie la titulación del  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  asegurándose que la temperatura de la solución no sea inferior a  $60^\circ\text{C}$  ni mayor a  $80^\circ\text{C}$ . Detenga la titulación cuando la solución adquiera la primera tonalidad rosa que permanezca al menos por 20 segundos.
- 4.1.7. Anote en su cuaderno el volumen de  $\text{KMnO}_4$  consumido.
- 4.1.8. Realice un duplicado de la valoración.

#### 4.2. Determinación de la pureza de una muestra de oxalato de sodio.

- 4.2.1. Pese una cantidad de la muestra problema equivalente a la masa de oxalato de sodio usada en la parte anterior.
- 4.2.2. Realice los procedimientos en los numerales 4.1.4 a 4.1.8 del procedimiento anterior.



## 5. Cálculos

### 5.1. Valoración del permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ )

- 5.1.1. Con la cantidad de  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , el volumen consumido de  $\text{KMnO}_4$  y la ecuación química balanceada calcule la concentración molar y la concentración normal de la solución de  $\text{KMnO}_4$ .
- 5.1.2. Reúna los resultados de la concentración molar del  $\text{KMnO}_4$  de al menos cuatro grupos.
- 5.1.3. Determine la concentración molar promedio del  $\text{KMnO}_4$  y la desviación estándar de todos los datos.

### 5.2. Determinación de la pureza de una muestra de oxalato de sodio.

- 5.2.1. Con la concentración del  $\text{KMnO}_4$  determinada en la sección anterior calcule la cantidad de oxalato de sodio en la muestra.
- 5.2.2. Determine el porcentaje de pureza de la muestra.

## 6. Discusión

- 6.1. ¿Por qué hacemos las titulaciones lentamente?
- 6.2. Durante la estandarización de  $\text{KMnO}_4$  si observa un precipitado marrón, ¿qué indica esto? ¿Continúa la valoración en esta situación o se detiene y la repite? Explique y escriba lo relacionado a través de las ecuaciones de reacción.
- 6.3. Explique la importancia de calentar la solución entre 60 a 80°C en la estandarización de  $\text{KMnO}_4$ .
- 6.4. ¿Por qué el medio debe ser ácido en la estandarización de  $\text{KMnO}_4$ ?
- 6.5. Identifique las fuentes de error que contribuyeron a la incertidumbre de los resultados experimentales.
- 6.6. Análisis y discuta brevemente los resultados de la práctica.

## 7. Cuestionario adicional (responder antes de la práctica)

- 7.1. Determine el patrón primario y justifique su uso.
- 7.2. ¿Por qué se prefiere  $\text{KMnO}_4$  como agente oxidante en las valoraciones redox?
- 7.3. ¿Por qué el  $\text{KMnO}_4$  es considerado como autoindicador? y ¿Por qué el punto final del permanganato de potasio no es persistente?

## 8. Ecuaciones de trabajo

masa de oxalato de sodio.

$$g Na_2C_2O_4 = 0.1 \frac{mol}{L} KMnO_4 * 0.01L * \frac{5 mol Na_2C_2O_4}{2 mol KMnO_4} * \frac{134g Na_2C_2O_4}{1 mol Na_2C_2O_4} = 0.34 g Na_2C_2O_4$$

Estandarización del  $KMnO_4$

$$moles KMnO_4 = 0.34 g Na_2C_2O_4 * \frac{1 mol Na_2C_2O_4}{134 g Na_2C_2O_4} * \frac{2 mol KMnO_4}{5 mol Na_2C_2O_4} = 1.015 * 10^{-3} moles KMnO_4$$

$$MKMnO_4 = \frac{moles KMnO_4}{Volumen (L) gastados en titulación}$$

% Pureza del  $Na_2C_2O_4$

$$moles Na_2C_2O_4 = Molaridad KMnO_4 * V(L) gastado en titulación * \frac{5 mol Na_2C_2O_4}{2 mol KMnO_4} =$$

$$g Na_2C_2O_4 = moles Na_2C_2O_4 * \frac{134 g Na_2C_2O_4}{1 mol Na_2C_2O_4} =$$

$$\% pureza = \frac{g Na_2C_2O_4}{g muestra problema} * 100$$

En la reacción de óxido reducción los electrones transferidos son  $5e^-$ , por lo tanto:

$$N \frac{eq - g}{L soln} = M \left( \frac{mol}{L} \right) KMnO_4 * \frac{5eq - g}{1mol} =$$



**Práctica: Estequiometría: reacciones de oxido – reducción.**

Fecha:

Sección:

Vbo profesor

Vbo profesor

**Integrantes:**

Nombre

Código

Nombre

Código

**Resultados**

**4.1. Valoración del  $\text{KMnO}_4$**

Ecuación química balanceada:

Valoración del  $\text{KMnO}_4$

Experimento	m $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (g)	v( $\text{KMnO}_4$ ) (mL)	Moles $\text{KMnO}_4$	Molaridad del $\text{KMnO}_4$ $\text{mol L}^{-1}$	Normalidad del $\text{KMnO}_4$ $\text{mol eq}^{-1}$
1					
2					
Promedio					

**Resultados de los grupos**

Grupo	1	2	3	4	5	M Prom. $\text{mol L}^{-1}$	$\sigma$ $\text{mol L}^{-1}$
Molaridad promedio del $\text{KMnO}_4$ $\text{mol L}^{-1}$							

#### 4.2 Determinación de la pureza de una muestra de oxalato de sodio.

Experimento	m muestra (g)	V(KMnO <sub>4</sub> ) (mL)	Moles Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Porcentaje de pureza del Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
1				
2				
Promedio				

#### Resultados de los grupos

Grupo	1	2	3	4	5	% pureza	$\sigma$
Porcentaje promedio de pureza del Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>							

#### 6. Discusión

6.1. \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_

6.2. \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_

6.3. \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_

6.4. \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_  
 \_\_\_\_\_



6.5.

6.6.

**7. Cuestionario adicional**

7.1.

7.2.

7.3.