

Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

**ESTUDIO TEORICO PRACTICO DE
VALORACIONES OXIDO REDUCTORAS.**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
Q U I M I C O
P R E S E N T A**

ANNE MARGRETHE HANSEN HANSEN

1 9 7 9



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

LAB. TESIS 1979
ABO. M. C. 164
FECHA _____
FREC. _____
A. _____



Jurado asignado originalmente según el tema :

PRESIDENTE Q.F.B. Ruffo Perez Pliego

V O C A L Quim. Esperanza Schroeder Gutierrez

SECRETARIO Ing. Quim. Francisco Fernández Noriega

1er. SUPLENTE Quim. Carlos Romo Medrano

2do. SUPLENTE Quim. Pedro Villanueva Gonzalez

Sitio donde se desarrolló el tema: Facultad de Química, UNAM.

Sustentante: Anne Margrethe Hansen Hansen Firma Anne Hansen Hansen

Asesor : Francisco Fernández Noriega Firma: Francisco Fernández Noriega

a NAYELI

y ALFREDO

PROLOGO.

Varias cuestiones relacionadas con la determinación del fierro con permanganato surgen al efectuar este proceso. ¿Por qué se obtienen potenciales diferentes a los potenciales teóricos? ¿Por qué se obtienen curvas de titulación simétricas? etc.

Se intenta probar los efectos que tienen diferentes ácidos y diferentes concentraciones de ácidos sobre el potencial al titular el fierro con permanganato, y establecer los principios del potencial formal con el fin de buscar respuestas satisfactorias y el conocimiento de los mecanismos involucrados.

Estudiando el fenómeno eléctrico, no es suficiente considerar solamente la corriente y la cantidad de electricidad transferida. También se debe estudiar la f.e.m. por la cual la corriente se transfiere. Dado que la oxidación es una transferencia de electrones se estudian tanto los factores de cantidad como los de intensidad.

Esta tesis tiene que ver con el factor de intensidad de oxidación, esto es la f.e.m. con la cual la transferencia de electrones ocurre.

Agradezco la oportunidad de desarrollar los experimentos al Ing. Francisco Fernández, su valiosa ayuda y comentarios.

Así mismo agradezco a la familia Klapp por sus comentarios y revisión del manuscrito.

Anne Hansen.

INDICE.

Capítulo I. INTRODUCCION

Oxidación y reducción	1
Reacción de electrodo y de celda	3
Potencial de electrodo. Potencial redox	9
Equilibrio redox	15
Impedimentos de reacción	19
Electrólisis	21
Celdas primarias como fuentes de energía	26
Celdas secundarias, acumuladores	28

Capítulo II. TEORIA

Potencial redox	30
Potencial formal	32
Variación del potencial formal con la naturaleza y la concentración del ácido	35
Discussión sobre la titulación de Fe(II) con permanganato	36

Capítulo III. DATOS CALCULADOS Y EXPERIMENTALES.

Región antes del punto de equivalencia	42
El punto de equivalencia	
Región despues del punto de equivalencia	43
Ejemplo de cálculo para una curva de titulación	48
Datos calculados	52
Preparación de sustancias	59

Datos experimentales	62
Capítulo IV. CURVAS TEORICAS Y EXPERIMENTALES	
Curvas teóricas	68
Curvas experimentales	79
Capítulo V. CONCLUSIONES	
Conclusiones	98
Resumen de los conclusiones	103
Capítulo VI. REFERENCIAS	104

Capítulo 1.

Introducción.

Oxidación y reducción.

Por oxidación se entiende originalmente la formación de óxidos o combinación con oxígeno. Así, una combustión en aire o en oxígeno es una oxidación.

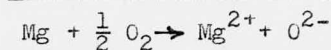
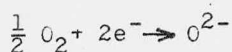
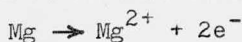
Cuando un átomo de oxígeno se une a cualquier sustancia, menos el flúor, la mayor electronegatividad del oxígeno implica un deslizamiento de electrones hacia el átomo de oxígeno. Uno o más de los átomos en la materia va a obtener un aumento en número de oxidación.

En general se puede decir, que la oxidación de un átomo implica un aumento en su número de oxidación, y la reducción implica una disminución en su número de oxidación. Como el proceso es un desplazamiento de electrones, tienen que acoplarse siempre una oxidación y una reducción. Si el magnesio se oxida en oxígeno, la reacción es : $\text{Mg}^0 + \frac{1}{2} \text{O}_2^0 \rightarrow \text{Mg}^{+II} \text{O}^{-II}$. El número de oxidación del oxígeno ha sido reducido.

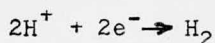
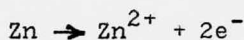
Cuando el desplazamiento de electrones de un átomo a otro es tan completo, que se puede decir, que un átomo donó y el otro aceptó electrones, se pueden expresar las definiciones dadas de la siguiente forma :

oxidación implica donación de electrones y
reducción implica aceptación de electrones.

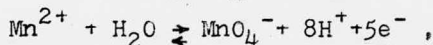
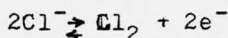
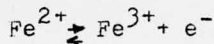
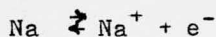
A menudo se dividen las reacciones completas en reacciones parciales, implicando donación y aceptación de electrones, respectivamente. Por ejemplo, la oxidación de magnesio se puede escribir así :



Disolviendo zinc en ácido, se oxida el zinc y se reducen los protones :



Si se escriben reacciones parciales como



las flechas hacia la derecha significan oxidación y las flechas hacia la izquierda significan reducción. Las moléculas y los iones a la izquierda determinan las formas reducidas, "red", y las a la derecha determinan las formas oxidadas, "ox".

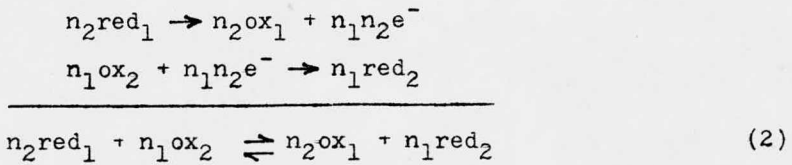
En general se tiene:



Las formas "red" y "ox" forman un par redox, como por ejemplo $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ y $(\text{Mn}^{2+}, \text{H}_2\text{O}) - (\text{MnO}_4^{-}, \text{H}^{+})$. Todas las formas que se pueden transformar, una a la otra, por donación y aceptación de electrones, forman un sistema redox. Un sistema redox puede contener varios pares redox, como por ejemplo el sistema redox $\text{Fe} - \text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$.

De lo anteriormente dicho resulte, que una reacción de oxida-

ción en un par redox debe de ser acompañado siempre por una reacción de reducción en otro par redox. Por lo tanto, dos pares redox forman la reacción total, la reacción redox. Al principio de la reacción, la dirección de reacción en el primer par corresponde a una oxidación : $\text{red}_1 \rightarrow \text{ox}_1 + n_1e^-$ y en el otro a una reducción : $\text{ox}_2 + n_2e^- \rightarrow \text{red}_2$. Multiplicando esas expresiones por n_2 y por n_1 , respectivamente, y sumando, se tiene la fórmula para la reacción redox:



Las reacciones parciales se balancean, y la ecuación (2) es un equilibrio redox. Se puede considerar de la misma forma que otros equilibrios de transferencia, ya que tiene mucha semejanza con la transferencia de protones en equilibrios ácido-base. La capacidad de donar electrones es diferente en diferentes formas red. Cuando mayor es la capacidad de la forma red de donar electrones, se tiene una menor capacidad de la forma ox correspondiente de aceptar electrones.

Reacciones de electrodo y de celda.

Se considera una celda electroquímica formada por una solución y dos electrodos sumergidos en ella. Los dos electrodos están unidos por un circuito exterior. El transporte eléctrico pasa por la solución por medio de iones, y por los electrodos y el circuito exterior por medio de electrones. Los electrodos son conductores (metales o semiconductores), que transportan a los electrones entre la solución y el circuito exterior. La corri -

ente se produce o por la celda misma (una celda galvánica) o por una fuente exterior (celda de electrólisis). En ambos casos, el rendimiento de electrones libres formados se relaciona con las reacciones de óxido-reducción en cada uno de los electrodos. Cerca del electrodo, donde se abastecen los electrones por el circuito exterior, se reduce la forma ox, y donde se van los electrones al circuito exterior, se oxida la forma red. A un tiempo dado se abastecen y quitan iguales cantidades de electrones y se producen y se usan cantidades electroquímicamente equivalentes por ambas reacciones de los electrodos.

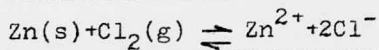
En cada celda se presenta una diferencia en potencial, que provoca una corriente, cuando la celda misma es productora de corriente. Si la celda sólo contiene una solución, se consideran las diferencias de potencial entre cada electrodo y la solución. Esas potenciales de los electrodos se combinan para formar la fuerza electromotriz de la celda (fem). También hay casos, donde los electrodos se sumergen en soluciones diferentes y así se tienen dos medias celdas. Las soluciones se unen de tal forma, que se inhibe su mezcla. Entre las fases líquidas se origina el potencial líquido, que se trata de minimizar, cuando la celda se usa para mediciones de fem. Las medias celdas se unen por una solución salina, puente salino. En otros casos, las soluciones se unen por medio de una pared porosa.

El potencial de electrodo se considera relacionado con el rendimiento de electrones por la reacción de electrodo. En un tipo de reacciones, el electrodo consiste de un material indiferente sumergido en una solución, que contiene un par redox. Si es el par $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + e^-$, los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} chocan constantemen-

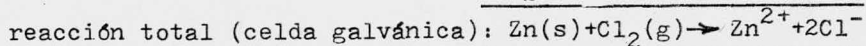
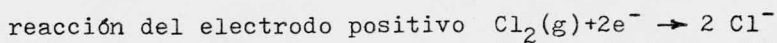
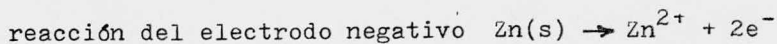
te con el electrodo. Así, los iones Fe^{3+} aceptan e^- 's y pasan a Fe^{2+} y los iones Fe^{2+} donan e^- 's y pasan a Fe^{3+} . Cuando se llega a un equilibrio, se tiene una carga neta del electrodo en comparación con la solución, el potencial de electrodo. Eso debe ser una función de la aptitud de la forma ox a aceptar electrones (o de la forma red a donar electrones) y de la relación entre el número de choques por unidad de tiempo de los iones contra el electrodo. Esta relación es aproximadamente igual a la concentración de iones. Un electrodo de ése tipo es un electrodo redox. Como todos los potenciales del electrodo dependen de la transferencia de electrones, se pueden considerar todos los electrodos como electrodos redox. A veces, una de las formas redox es un gas, que se burbujea por la superficie del metal inerte. Si el gas es H_2 , se habla de un electrodo de hidrógeno, caracterizado por el par redox: $\text{H}_2(\text{gas}) \rightleftharpoons 2 \text{H}^+ + 2e^-$. Como metal de electrodo se usa platino, que, para aumentar la superficie de contacto, es cubierto electrolíticamente con platino muy finamente pulverizado, "negro de platino". Si el gas es Cl_2 , se tiene un electrodo de cloro caracterizado por el par redox: $2 \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2(\text{gas}) + 2e^-$. Aquí se usa como metal de electrodo una aleación resistente contra el cloro y que consiste de platino e iridio. Si el metal de electrodo no es inerte, puede ser la forma red, la que caracteriza el electrodo, y tomará parte en la forma redox. Si se tiene una barra de zinc sumergida en una solución, que contiene iones Zn^{2+} , se tiene el par redox: $\text{Zn}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2e^-$. Los iones Zn^{2+} pueden aceptar e^- 's de la barra y pasar a átomos de zinc, que se fijan sobre la superficie de la barra. Los átomos de zinc en la superficie de la barra donan e^- 's a la barra y pasan a iones Zn^{2+} que se disuelven.

Ahora se considera una celda consistente de un electrodo de zinc y un electrodo de cloro en una solución acuosa de cloruro de zinc. La discusión es válida cuando la celda es fuente de corriente (celda galvánica) y cuando la corriente pasa en dirección opuesta en la celda (celda de electrólisis). Las reacciones son : $Zn(s) \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$ y

$2Cl^- \rightleftharpoons Cl_2(g) + 2e^-$. Se unen en la reacción de celda:

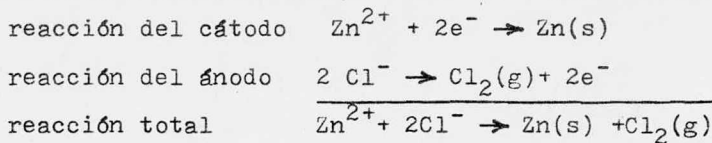


donde una flecha es válida para el caso de una celda galvánica, y la otra para el caso de una celda de electrólisis. Hasta ahora no se puede decir, qué dirección es válida para qué caso. En una celda galvánica siempre pasa una reacción espontánea hasta su equilibrio. El equilibrio para el proceso total es desplazado hacia la derecha y zinc y cloro reaccionan espontáneamente para formar cloruro de zinc. El proceso en la celda galvánica tiene dirección hacia la derecha, y se tienen las siguientes reacciones :



Cuando una celda trabaja como celda galvánica, se tiene siempre una oxidación cerca del electrodo negativo y una reducción cerca del electrodo positivo.

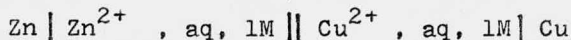
Si se pasa una corriente de una fuente exterior por la celda en dirección opuesta que cuando funciona como celda galvánica, se cambian las direcciones de reacción, y se tienen las siguientes reacciones :



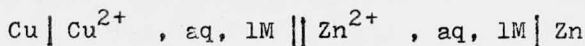
(celda de electrólisis)

El electrodo negativo en la celda galvánica será el cátodo de la celda electrolítica y el electrodo positivo será el ánodo. La reacción cerca del cátodo siempre será una reducción y cerca del ánodo una oxidación. A menudo se le llama al electrodo positivo de la celda galvánica el cátodo y al electrodo negativo el ánodo. Tanto en celdas galvánicas como en celdas electrolíticas, el ánodo es el electrodo, donde se abastece corriente positiva al electrolito.

Una celda se puede describir por un esquema, que contiene las fórmulas de los compuestos en el orden, que pasa la corriente. Los límites de fase se representa por una línea vertical. Un puente salino se describe por doble línea vertical. Por convenio internacional, E es igual al potencial del metal del electrodo, que se encuentra a la derecha del esquema menos el potencial del metal del electrodo, que se encuentra a la izquierda del esquema. El valor de E del esquema :



es igual a $E = 1.10 \text{ V}$, y muestra, que el electrodo de cobre es positivo. El esquema también se puede escribir así :



y se tiene $E = -1.10 \text{ V}$.

Para una celda galvánica con dirección de corriente conocida, se escribe usualmente el electrodo positivo a la derecha en el esquema y el potencial será positivo. Eso implica, que dentro

de la celda, la corriente positiva pasa de izquierda hacia la derecha. Todas las cargas negativas, que son electrones y iones negativos, pasan dentro de la celda de la derecha hacia la izquierda. Cuando una celda galvánica trabaja reversiblemente, la energía eléctrica producida es igual a la disminución en energía libre. Por cada equivalente electroquímico de materia, que ha reaccionado en la celda, ha pasado la cantidad de electricidad de 1 faraday (1 F) por la celda. Si reaccionan n equivalentes, han pasado n faraday ($n F$). Teniendo una fem, E , esa cantidad de electricidad corresponde a la energía nFE . Si la celda trabaja reversiblemente, esa energía eléctrica es igual a la disminución en energía de Gibbs, $-\Delta G$, así que

$$-\Delta G = nFE \quad (3)$$

De la fem de una celda, que trabaja reversiblemente, se puede calcular ΔG para la reacción de celda. Eso constituye un método muy importante para determinar este tamaño.

Si una reacción tiene la forma general :



y si $-\Delta G^0 = nFE^0$, donde E^0 es la fem, cuando todos los compuestos se encuentran en estado estandar, se tiene, sabiendo que

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_L^l a_M^m \dots}{a_A^a a_B^b \dots} \quad (5)$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_L^l a_M^m \dots}{a_A^a a_B^b \dots} \quad (6)$$

Para la celda con electrodos de zinc y de cloro en una solución de cloruro de zinc, se tiene, introduciendo los constantes

$$R = 8.3143 \text{ Joule/grado} \times \text{mol}$$

$$F = 96487 \text{ Coulomb/equiv.} ,$$

que E se expresa en voltios y, cambiando a logaritmos a base de 10 y a una temperatura de 298.15 K = 25°C, se tiene :

$$E = E^0 - \frac{0.0591}{z} \log \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{Cl}^-]^2}{\text{PCl}_2}$$

Si una celda trabaja irreversiblemente, no toda la energía ΔG forma energía eléctrica, ya que también hay formación de calor, cuando la corriente eléctrica no es mínima. Impedimentos de reacción lleva seguido a irreversibilidad. El paso de corriente implica cambios en la celda, cuando la densidad de corriente es suficientemente grande. Eso provoca una fem, que contrarabaja la fem exterior. Se dice, que la celda está polarizada y que trabaja irreversiblemente. La polarización se debe a muchos cambios diferentes. Los electrodos se cambian, cuando se forman sustancias nuevas cerca de o sobre ellos, por la influencia de la corriente; entonces se dice, que hay polarización química. A densidades de corriente suficientemente altas se forman y reaccionan sustancias del electrolito más rápidamente, que son llevadas o abastecidas por difusión y convección. Así se forman cambios en concentración cerca de los electrodos y a esto se le llama polarización de concentración.

POTENCIAL DE ELECTRODO. POTENCIAL REDOX.

El potencial de un electrodo depende de la naturaleza del par redox y de la proporción de las concentraciones de las formas ox y red. Mientras mayor el poder oxidativo del par, mayor es el número de electrones que han sido aceptados cuando alcanza el equilibrio, y el potencial del electrodo será más positivo en comparación con la solución. El potencial del electrodo se define co-

mo el potencial del metal de electrodo menos el potencial de la solución. El potencial del electrodo aumenta al aumentar el poder oxidativo del par redox, y se puede usar como una medida de este poder.

El potencial de un electrodo consistente en un metal inerte, sumergido en una solución, que contiene uno o más pares redox, se llama el potencial redox de una solución. Como ya se mencionó, el potencial redox es una medida del poder oxidativo de una solución. Soluciones muy oxidativas tienen gran tendencia a aceptar electrones del electrodo y tienen un potencial redox alto. Soluciones muy reductoras tienen tendencia a donar electrones al electrodo y tienen potenciales redox bajos. Aunque un sistema contiene varias fases, se habla del potencial redox del sistema. Si una de las fases es un metal, el potencial redox será igual a su potencial de electrodo. Es muy importante saber, que no se puede medir un potencial de electrodo, sino la fem de una celda galvánica, que es igual a la diferencia entre los potenciales de electrodo. Es necesario escoger un electrodo estándar, y se tomó el potencial del electrodo normal de hidrógeno como cero, independientemente de la temperatura.

Si una celda contiene un electrodo normal de hidrógeno, el potencial del otro electrodo será igual a su potencial en comparación con el electrodo normal de hidrógeno. El valor numérico del potencial es igual a la fem de la celda y su signo es positivo o negativo si es mayor o menor que el potencial del electrodo normal de hidrógeno. A esas potenciales se les llaman potenciales de electrodo o potenciales redox.

Un par redox en la forma general:



tiene el potencial del electrodo :

$$e = e^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_X^x a_Y^y \dots}{a_P^p a_Q^q \dots} \quad (8)$$

y para $T = 298 \text{ K}$ se puede expresar :

$$e = e^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{a_X^x a_Y^y \dots}{a_P^p a_Q^q \dots} \quad (9)$$

Si todas las actividades son iguales a uno, el segundo término será igual a cero y $e = e^0$. e^0 se llama el potencial normal del par, y se refiere al electrodo de hidrógeno como estandar. Si el cambio de la forma red a la forma ox incluye cambios de carga del mismo átomo o grupo atómico, como por ejemplo $Tl^+ \rightleftharpoons Tl^{3+} + 2e^-$, la ecuación (9) tendrá la forma:

$$e = e^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (10)$$

El potencial del electrodo de hidrógeno se determina por el par redox $H_2(g) \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$. El electrodo normal de hidrógeno se define como el electrodo de hidrógeno con la concentración de protones igual a 1 M y la presión de hidrógeno, p_{H_2} , igual a 1 atm. Se tiene un metal inerte, por ejemplo platino, sumergido en la solución con $[H^+] = 1$ y rodeado por gas de hidrógeno con la presión de 1 atmósfera.

Si todos los componentes, que toman parte de un equilibrio redox, tienen la actividad 1, la forma ox de un par dado puede oxidar a(o ser reducido por) la forma red en otro par con potencial normal menor. Como e se cambia lentamente al cambiar las actividades, éste es válido, aunque las actividades difieren significativamente de 1, bajo la condición de que los potencia-

les normales dan una información cualitativa del poder oxidativo del par redox.

Un metal con $e^0 < 0$ V para el par $M \rightleftharpoons M^{n+} + ne^-$, se solubiliza en agua y en ácido bajo desprendimiento de hidrógeno, (reduce a los protones según : $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$). Los metales con $e^0 > 0$ V no se disuelven en agua ni en ácidos. Eso es el caso por ejemplo para el cobre, que para el paso a Cu^+ tiene $e^0 = 0.521$ V y a Cu^{2+} tiene $e^0 = 0.337$ V. En presencia de oxígeno, éste se reduce según $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ con $e^0 = 1.229$ V y el oxígeno del aire causa, que no solamente el cobre sino también el oro y la plata sean atacados muy lentamente por ácido clorhídrico diluido.

En soluciones ácidas con anión oxidante el potencial redox es alto, sobre todo a temperatura elevada y a alto contenido de oxígeno. Así, ácido nítrico y ácido sulfúrico concentrado disuelven cobre y plata. Para disolver la plata, necesita estar caliente el ácido nítrico. Se disuelven sin desprendimiento de hidrógeno pero bajo reducción del anión. Puede haber impedimentos de reacción, por ejemplo si el ácido forma un óxido insoluble sobre la superficie del metal, que impide su disolución. A éste fenómeno se le llama pasivación. Si una especie de iones en el par redox se une a una sustancia para formar un ión complejo o un compuesto difícilmente soluble, se cambia su actividad. Si la solución contiene sustancias, que forman complejos con el ión metálico, que son más fuertes, que los complejos acuosos, que siempre se encuentran, se bajará la actividad del ión metálico. Entonces se ionizará más metal que se solubilizará. El agua regia disuelve varios metales nobles, lo que se de-

be a su alta concentración de iones cloruros, que forman complejos con por ejemplo el oro : $\text{Au}^{3+} + 4 \text{Cl}^- \rightarrow \text{AuCl}_4^-$. En HCl concentrado, la actividad de iones cloruro es suficientemente alta como para causar, que algunos metales con $e^0 > 0$ sean atacados también en ausencia de oxígeno. Otro ejemplo del efecto de la formación de complejos es para el par $\text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+} + e^-$, $e^0 = 1.842 \text{ V}$. El Co^{3+} es muy oxidante y poco estable en muchos ambientes. Para el par $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + e^-$, donde el número también varia entre II y III, pero ambos iones forman complejos hexaminados, tenemos $e^0 = 0.1 \text{ V}$. Por eso, $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ es, como casi todos complejos de $\text{Co}(\text{III})$, un oxidante débil.

En la tabla (1) se indican potenciales normales a 25°C para pares redox importantes. Por convenio internacional se usa el potencial de reducción. En la literatura antigua, sobre todo en los E.U., se usaba el potencial de oxidación, el cual tiene signos opuestos a los utilizados ahora.

Al principio de la tabla se encuentran los reductores fuertes, y al final los oxidantes fuertes. Todos los metales son reductores, y su tendencia a formar iones en solución acuosa disminuye al aumentar su potencial normal. Se dice, que los metales pasan de metales no nobles (al principio de la tabla) a metales nobles (al final de la tabla).

Tabla 1.(ref.6)

Potenciales normal a 25°C .

red	ox	e^0, V
	$\text{Li} \rightleftharpoons \text{Li}^+ + e^-$	-3,045
	$\text{K} \rightleftharpoons \text{K}^+ + e^-$	-2,925
	$\text{Rb} \rightleftharpoons \text{Rb}^+ + e^-$	-2,925
	$\text{Cs} \rightleftharpoons \text{Cs}^+ + e^-$	-2,923
	$\text{Ba} \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2e^-$	-2,90
	$\text{Ca} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2e^-$	-2,87
	$\text{Na} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + e^-$	-2,714

tabla 1, cont.

La	\rightleftharpoons La ³⁺ + 3e ⁻	-2,52
Mg	\rightleftharpoons Mg ²⁺ + 2e ⁻	-2,37
Lu	\rightleftharpoons Lu ³⁺ + 3e ⁻	-2,25
Sc	\rightleftharpoons Sc ³⁺ + 3e ⁻	-2,08
Be	\rightleftharpoons Be ²⁺ + 2e ⁻	-1,85
Al	\rightleftharpoons Al ³⁺ + 3e ⁻	-1,66
Ti	\rightleftharpoons Ti ²⁺ + 2e ⁻	-1,63
Mn	\rightleftharpoons Mn ²⁺ + 2e ⁻	-1,18
H ₂ + 2OH ⁻	\rightleftharpoons 2H ₂ O + 2e ⁻	-0,828
Zn	\rightleftharpoons Zn ²⁺ + 2e ⁻	-0,763
Cr	\rightleftharpoons Cr ³⁺ + 3e ⁻	-0,74
S ²⁻	\rightleftharpoons S + 2e ⁻	-0,48
Fe	\rightleftharpoons Fe ²⁺ + 2e ⁻	-0,440
Cr ³⁺	\rightleftharpoons Cr ²⁺ + e ⁻	-0,41
Cd	\rightleftharpoons Cd ²⁺ + 2e ⁻	-0,403
Co	\rightleftharpoons Co ²⁺ + 2e ⁻	-0,277
Ni	\rightleftharpoons Ni ²⁺ + 2e ⁻	-0,250 °
S ₂	\rightleftharpoons S ₂ ²⁺ + 2e ⁻	-0,136
Pb	\rightleftharpoons Pb ²⁺ + 2e ⁻	-0,126
H ₂	\rightleftharpoons 2H ⁺ + 2e ⁻	0,0000
Cu ⁺	\rightleftharpoons Cu ⁰ + e ⁻	0,153
H ₂ SO ₄ + H ₂ O	\rightleftharpoons SO ₄ ²⁻ + 4H ⁺ + 2e ⁻	0,17
I ⁻ + 6OH ⁻	\rightleftharpoons IO ₃ ⁻ + 3H ₂ O + 6e ⁻	0,26
ClO ₂ + 2OH ⁻	\rightleftharpoons ClO ₂ ⁻ + H ₂ O + 2e ⁻	0,33
Cu	\rightleftharpoons Cu ²⁺ + 2e ⁻	0,337
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	\rightleftharpoons Fe(CN) ₆ ³⁻ + e ⁻	0,36
ClO ₂ + 2OH ⁻	\rightleftharpoons ClO ₂ ⁻ + H ₂ O + 2e ⁻	0,36
Cl ₂ + 4OH ⁻	\rightleftharpoons 2ClO ⁻ + 2H ₂ O + 2e ⁻	0,40
4OH ⁻	\rightleftharpoons O ₂ + 2H ₂ O + 4e ⁻	0,401
S + 3H ₂ O	\rightleftharpoons H ₂ SO ₃ + 4H ⁺ + 4e ⁻	0,45
Cu	\rightleftharpoons Cu ⁺ + e ⁻	0,521
2I ⁻	\rightleftharpoons I ₂ + 2e ⁻	0,5355
MnO ₄ ²⁻	\rightleftharpoons MnO ₄ ⁻ + e ⁻	0,564
MnO ₂ + 4OH ⁻	\rightleftharpoons MnO ₄ ⁻ + 2H ₂ O + 3e ⁻	0,588
Br ⁻ + 6OH ⁻	\rightleftharpoons BrO ₃ ⁻ + 3H ₂ O + 6e ⁻	0,61
H ₂ O ₂	\rightleftharpoons O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻	0,682
Fe ²⁺	\rightleftharpoons Fe ³⁺ + e ⁻	0,771
2Hg	\rightleftharpoons Hg ₂ ²⁺ + 2e ⁻	0,793
Ag	\rightleftharpoons Ag ⁺ + e ⁻	0,7991
NO ₂ + H ₂ O	\rightleftharpoons NO ₃ ⁻ + 2H ⁺ + e ⁻	0,81
Hg	\rightleftharpoons Hg ²⁺ + 2e ⁻	0,850
Cl ⁻ + 2OH ⁻	\rightleftharpoons ClO ⁻ + H ₂ O + 2e ⁻	0,89
H ₂ ²⁺	\rightleftharpoons 2Hg ²⁺ + 2e ⁻	0,920
NO + 2H ₂ O	\rightleftharpoons NO ₃ ⁻ + 4H ⁺ + 3e ⁻	0,96
2Br ⁻	\rightleftharpoons Br ₂ (l) + 2e ⁻	1,0652
Au + 2Cl ⁻	\rightleftharpoons AuCl ₂ ⁻ + e ⁻	1,15
ClO ₃ ⁻ + H ₂ O	\rightleftharpoons ClO ₄ ⁻ + 2H ⁺ + 2e ⁻	1,19
I ₂ + 6H ₂ O	\rightleftharpoons 2IO ₃ ⁻ + 12H ⁺ + 10e ⁻	1,195
Pt	\rightleftharpoons Pt ²⁺ + 2e ⁻	ca 1,2
HClO ₂ + H ₂ O	\rightleftharpoons ClO ₂ ⁻ + 3H ⁺ + 2e ⁻	1,21
2H ₂ O	\rightleftharpoons O ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻	1,229
Mn ²⁺ + 2H ₂ O	\rightleftharpoons MnO ₂ + 4H ⁺ + 2e ⁻	1,23
Tl ⁺	\rightleftharpoons Tl ²⁺ + 2e ⁻	1,25
2Cr ³⁺ + 7H ₂ O	\rightleftharpoons Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺ + 6e ⁻	1,33
2Cl ⁻	\rightleftharpoons Cl ₂ + 2e ⁻	1,3595
Br ⁻ + 3H ₂ O	\rightleftharpoons BrO ₃ ⁻ + 6H ⁺ + 6e ⁻	1,44
Pb ²⁺ + 2H ₂ O	\rightleftharpoons PbO ₂ + 4H ⁺ + 2e ⁻	1,455
Mn ²⁺	\rightleftharpoons Mn ³⁺ + e ⁻	ca 1,5
Mn ²⁺ + 4H ₂ O	\rightleftharpoons MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5e ⁻	1,51
Cl ₂ + 2H ₂ O	\rightleftharpoons 2HClO + 2H ⁺ + 2e ⁻	1,63
MnO ₂ + 2H ₂ O	\rightleftharpoons MnO ₄ ⁻ + 4H ⁺ + 3e ⁻	1,692
2H ₂ O	\rightleftharpoons H ₂ O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻	1,77
Co ²⁺	\rightleftharpoons Co ³⁺ + e ⁻	1,842
2SO ₄ ²⁻	\rightleftharpoons S ₂ O ₈ ²⁻ + 2e ⁻	2,01
2F ⁻	\rightleftharpoons F ₂ + 2e ⁻	2,87

EQUILIBRIO REDOX.

Si se unen dos pares redox con diferentes valores de e , la forma ox en el par de mayor e oxidará la forma red en el otro par. Así, el valor de e disminuye para el primer par y aumenta para el segundo. Se llega a un equilibrio, cuando ambos pares llegan al mismo valor de e . Si una solución tiene pares redox en equilibrio, muestra un potencial redox dado. Este decide la fracción del equilibrio redox en la solución de la misma forma, que el pH de una solución decide la fracción del equilibrio ácido-base.

El cálculo de las fracciones de equilibrio es sencillo, si se conocen los potenciales normal de los pares involucrados. Como un ejemplo se calcula, qué tan completo, Fe^{2+} es oxidado por Tl^{3+} . La ecuación de equilibrio es : $2 \text{Fe}^{2+} + \text{Tl}^{3+} \rightleftharpoons 2 \text{Fe}^{3+} + \text{Tl}^{+}$. Aquí participa el par $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + e^{-}$, para el cual se tiene:

$$e_{\text{Fe}} = 0.771 + 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

$$= 0.771 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{2+}]^2}$$

y el par $\text{Tl}^{3+} \rightleftharpoons \text{Tl}^{+} + 2e^{-}$, para el cual:

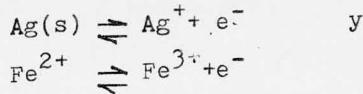
$$e_{\text{Tl}} = 1.25 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Tl}^{3+}]}{[\text{Tl}^{+}]}$$

A equilibrio, $e_{\text{Fe}} = e_{\text{Tl}}$, así que $\log \frac{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{Tl}^{+}]}{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{Tl}^{3+}]} = \log K =$

$$\frac{2(1.25-0.77)}{0.059} = 16 \text{ y } K = 10^{16}.$$

Ese valor **tan** alto muestra que, si se llega a equilibrio, es muy completa la oxidación de Fe^{2+} con Tl^{3+} .

Como un otro ejemplo se calcula el valor de equilibrio para $\text{Ag}^{+} + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + \text{Fe}^{3+}$. Los pares redox involucrados son :



con los valores de e :

$$e_{\text{Ag}} = 0.7991 + 0.059 \log [\text{Ag}^+]$$

$$e_{\text{Fe}} = 0.771 + 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

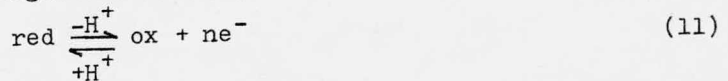
A equilibrio se tiene : $e_{\text{Ag}} = e_{\text{Fe}}$, así que $\log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ag}^+][\text{Fe}^{2+}]}$

$$\frac{0.7991 - 0.771}{0.059} = 0.476 = \log K, \text{ y } K = 3.$$

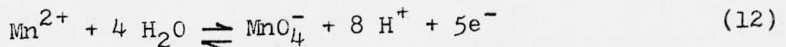
$$0.059$$

La pequeña diferencia entre los potenciales normales para ambos pares participando hace, que K sea del orden 1. Como también se puede mostrar, la dirección de reacción se puede cambiar, variando las concentraciones adecuadamente.

Cuando cambios entre formas red y ox implican cambios en acidez de moléculas o de iones, participan seguidamente H_2O y H^+ o OH^- en el par redox. H^+ pertenece siempre a la forma ox y OH^- a la forma red. Al aumentar la concentración de protones, el equilibrio se desplazará hacia la forma red y viceversa. Se puede escribir de la siguiente forma :



De éso sigue, que el poder oxidativo de un par redox aumenta, cuando la acidez aumenta. Para el par



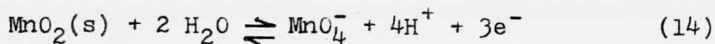
se tiene :

$$e = 1.51 + \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \quad (13)$$

El potencial redox y el poder oxidativo aumenta aquí muy rápidamente al aumentar la acidez de la solución.

Cuando H^+ o OH^- participan en ambos equilibrios del par redox, influyen cambios en pH sobre los poderes oxidativos de ambas

formas ox. La influencia sobre el sentido de la reacción se determina por la fórmula de equilibrio. No es raro, que se tengan diferentes reacciones a diferentes pH. Cuando se reduce MnO_4^- en solución ácida, se forma Mn^{2+} , según la fórmula (12), pero en solución neutra o ligeramente alcalina se forma MnO_2 , según :



que solamente requiere la mitad de protones en comparación con la ecuación (12). Si la oxidación es de Fe(II) a Fe(III) en solución acuosa, el sistema de hierro solamente participa con el par $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$, $e^0 = 0.771 \text{ V}$. La oxidación debe aumentar al aumentar la acidez. Sin embargo se sabe, que la oxidación pasa más fácilmente en solución alcalina, que en solución ácida. Esto se explica por la formación de complejos hidroxilo en solución básica. Como los complejos hidroxilo-fierro(III) son menos solubles, que los complejos hidroxilo-fierro(II), el equilibrio se desplaza más fácilmente hacia Fe(III) cuanto más alcalina es la solución. A menudo se tiene una sustancia en la forma ox de un par, "1", y la forma red de otro par, "2". Si $e_1^0 > e_2^0$, una molécula puede oxidar a la otra. A una reacción así, donde el número de oxidación de un elemento pasa parcialmente a un número de oxidación menor y parcialmente a uno mayor, se le llama desproporción. El ión Cu^+ es la forma ox en el par $\text{Cu}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{e}^-$ con $e_1^0 = 0.521 \text{ V}$ y la forma red del par $\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{e}^-$ con $e_2^0 = 0.153 \text{ V}$. Para el equilibrio de desproporción se obtiene, usando los potenciales normales indicados, que $\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]} = K = 1.7 \times 10^6$ a 25°C , así que Cu^+ es casi completamente desproporcionado. Sin embargo, si un compuesto de Cu(I) contribuye con cantidades muy pequeñas de Cu^+ en una solución acuosa, por ejemplo

siendo muy poco soluble o siendo un complejo muy poco disociado, la concentración de Cu^+ puede ser tan baja, que también la concentración de Cu^{2+} sea baja. Entonces, el contenido de iones Cu^{2+} tiene poca importancia ya que los compuestos de Cu(I) casi no están desproporcionados. En equilibrio con agua, Cu(I) se encuentra solamente en compuestos poco solubles, como Cu_2O , CuI y Cu_2S , o en complejos, como CuCl_2^- , $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$.

Si en la ecuación (10) se cambian actividades por concentraciones, se tiene una expresión, que es muy semejante a la ecuación para el pH: $\text{pH} = \text{pk}_a + \log \frac{b}{a}$ para el par ácido-base, $a + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons b + \text{H}_3\text{O}^+$. Los términos e y e^0 corresponden a pH y pk_a , respectivamente. Si se introduce la fracción molar, $x_{\text{ox}} = \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{ox}} + c_{\text{red}}}$, tenemos:

$$e = e^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{x_{\text{ox}}}{1 - x_{\text{ox}}} \quad (15)$$

que es semejante a la ecuación :

$$\text{pH} = \text{pk}_a + \log \frac{x_b}{1 - x_b} \quad (16)$$

Si se representa x_{ox} como una función de e , tenemos curvas de forma S, cuyo centro se encuentra a $x_{\text{ox}} = 0.5$ y $e = e^0$. Cuando e pasa por e^0 , se tiene un rápido desplazamiento del equilibrio, que hace el par redox funcionar como buffer, cuando al agregar un oxidante o un reductor fuerte se trata de cambiar el potencial redox de una solución.

El par tiene mayor poder como buffer a $e = e^0$, y se tienen curvas de titulación semejantes a las curvas para equilibrios ácido-base. Su curso se puede usar para titulaciones redox. El intervalo de cambio está en la vecindad del valor de e^0 del par indicador.

IMPEDIMENTOS DE REACCION.

En reacciones redox se presentan con frecuencia velocidades bajas o impedimentos completos de reacción. Es prácticamente imposible llegar a un equilibrio, y cálculos para el equilibrio establecido lleva a resultados, que desvían de la experiencia.

Ejemplos muy importantes de impedimentos de reacción se presentan en algunos casos, cuando se forman productos gaseosos. Si se calcula el valor del constante de equilibrio para la reacción : $\text{Zn(s)} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2(\text{g})$, se tiene : $\frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{H}_2]}{[\text{H}^+]^2} = 7 \times 10^{25}$, y se tiene que $[\text{Zn}^{2+}] = \frac{7 \times 10^{25} [\text{H}^+]^2}{P_{\text{H}_2}}$. En agua, donde $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ y $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm.}$, se tiene $[\text{Zn}^{2+}] = 7 \times 10^{11}$, que indica que el agua debe disolver el zinc, desprendiendo hidrógeno. Sin embargo, al desprender hidrógeno, sucede un impedimento, que funciona como si el hidrógeno debiera de superar una presión muy alta para desprenderse. Así, la presión de hidrógeno será muy alta, y la concentración de iones zinc tendrá un valor tan bajo, que ni se podría medir. Solamente al aumentar la concentración de protones, se disuelve el zinc. El hecho de que el zinc se disuelve en solución alcalina, se debe a que se forman cationes hidroxizinc, que toman parte en un equilibrio diferente.

Para los metales alcali se tiene un valor menor de e^0 y una constante de equilibrio mayor, así que el impedimento de la reacción al desprender gas de hidrógeno no puede impedir las reacciones al disolverlos en agua.

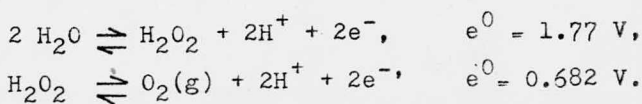
Si se hace el mismo cálculo para plomo, $e^0 = -0.126\text{V}$, se encuentra un valor de la constante de equilibrio de 2×10^4 . A una concentración de protones de 10^{-7} y una presión de H_2 de

l atm., se tiene la concentración de $Pb^{2+} = 2 \times 10^{-10}$. Este valor muestra, que el plomo no se disuelve en agua ni en ausencia de impedimentos. Aquí se requiere una mayor concentración de protones, que para el zinc, para que se disuelva el plomo.

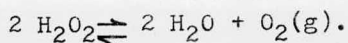
El impedimento de la reacción al desprender hidrógeno hace, que muchos metales se disuelvan bajo desprendimiento de hidrógeno a grados de acidez mucho mayores, que se calcula con el potencial normal. Es comun que la disolución se impida por formación de capas delgadas de óxidos. Estas capas se forman sobre la superficie de los metales no nobles, cuando se encuentran en aire. El aluminio, que tiene $e^0 = -1.66$ V, debería disolverse más facilmente, que el zinc, que tiene $e^0 = -0.763$ V; pero éste no es el caso, ya que el aluminio forma una capa protectora de óxidos. El cromo debería de disolverse más facilmente, que el hierro, pero debido a una capa de óxidos, el cromo tiene mucho mayor resistencia. El acero inoxidable es protegido en una forma semejante. Esas capas son, generalmente, muy delgadas; del orden de unos 10 Å. A un metal, que es protegido de esta forma, se le llama metal pasivado. Una capa de óxidos, que pasiva, es una buena protección contra oxidación, pero puede ser perturbado en solución reductora. El acero inoxidable no es atacado por ácidos con poder muy oxidante, por ejemplo ácido nítrico, pero sí por ácido clorhídrico y muchos ácidos orgánicos. En reacciones con oxígeno también se presentan impedimentos. Si una sal de Co^{3+} se disuelve en agua, se desprende oxígeno. Aquí participa el par redox $Co^{2+} \rightleftharpoons Co^{3+} + e^-$, que tiene $e^0 = 1.842$ V y el par $2H_2O \rightleftharpoons O_2(g) + 4H^+ + 4e^-$ con $e^0 = 1.229$ V, en el equilibrio $4 Co^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons 4 Co^{2+} + O_2(g) + 4H^+$. El valor e^0 del par de

cobalto es tan alto en comparación con el otro par, que el impedimento de la reacción no impide, que el equilibrio esté fuertemente desplazado hacia la derecha. Por la misma razón se tiene desprendimiento de oxígeno, si se agrega flúor a agua. Aun el cloro desprende lentamente oxígeno con agua, aunque se presenten intermediarios. Muchos oxidantes que, según su valor de e^0 deberían de desprender oxígeno con agua, no reaccionan por el impedimento al desprender oxígeno.

En muchos otros sistemas, un proceso redox debería de llevar a un estado más estable, pero impedimentos hacen, que no pasen cambios considerables. Un ejemplo importante es el peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , que funciona así como un oxidante fuerte y como un reductor débil :



Así, una molécula de H_2O_2 puede oxidar a otra según la fórmula :



Usando los valores de e^0 , se calcula: $\frac{[H_2O]^2 [O_2]}{[H_2O_2]^2} = 8 \times 10^{36}$. Así,

el peróxido de hidrógeno es muy inestable, pero en forma pura o en solución acuosa se descompone muy lentamente a temperatura ambiente. Al agregar varias sustancias, que pueden funcionar como catalizadores, se descompone rápidamente.

ELECTROLISIS.

Se considera que ácido clorhídrico al 1 M es electrolizado a $25^\circ C$ con electrodos de platino platinado. Se puede considerar, que $[H^+] = [Cl^-] = 1$. Por la electrólisis se forma gas hidrógeno junto al cátodo y cloro junto al ánodo. Los electrodos son polarizados así que se forma una celda de cloro-hidrógeno, donde

$$e_{\text{cat}} = 0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{P_{\text{H}_2}} \quad \text{y}$$

$$e_{\text{an}} = 1.3595 + \frac{0.059}{2} \log P_{\text{Cl}_2}$$

y la fem de la celda :

$$E = e_{\text{an}} - e_{\text{cat}} = 1.3595 + \frac{0.059}{2} \log P_{\text{H}_2} P_{\text{Cl}_2} .$$

Al pasar corriente, se forma H_2 y Cl_2 junto a los electrodos y al principio se disuelven los gases. Las presiones parciales, P_{H_2} y P_{Cl_2} , aumentan y así también la fem, E , hasta llegar al valor de la fem externa. Se presenta un estado estacionario, donde se forman y difunden cantidades iguales de H_2 y de Cl_2 . A la corriente ínfima, que se produce, se le llama corriente residual.

Si se aumenta la fem exterior, aumentan P_{H_2} y P_{Cl_2} , lo cual implica un aumento en difusión y en corriente residual. Por la lentitud de la difusión nunca llega a valores altos la corriente residual. Al final, P_{H_2} y P_{Cl_2} llegan al valor de 1 atm., que sucede, cuando la fem exterior es igual a 1.36 V. Si la presión atmosférica es de 1 atm., no puede aumentar más la presión parcial sin que los gases se difundan. En este caso, $E = 1.36$ V se llama el voltaje de descomposición.

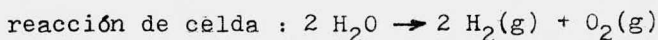
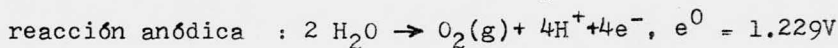
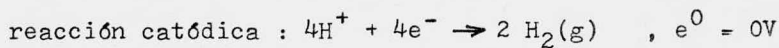
En la discusión anterior se supone, que la celda trabaja reversiblemente. Frecuentemente eso se imposibilita por impedimentos de reacción. Entonces se exige una energía de activación, que implica una mayor diferencia de potencial, que corresponde al proceso reversible. Eso sucede frecuentemente, cuando hay eliminación de gases de hidrógeno y de oxígeno. Al aumento en diferencia de potencial se le llama sobrevoltaje y este depende del tipo de impedimentos de la reacción.

La magnitud del sobrevoltaje depende de la sustancia sobre la

cual sucede la formación de gases, y también depende del tratamiento de la sustancia. El valor de sobrevoltaje no se puede indicar con exactitud. Bajo las mismas condiciones aumenta el sobrevoltaje al aumentar la corriente. El sobrevoltaje del hidrógeno y del oxígeno también depende de la acidez de la solución.

Sobre negro de platino, el sobrevoltaje de H_2 se puede considerar igual a cero a corriente muy baja, ya que el electrodo de hidrógeno trabaja reversiblemente bajo tales condiciones. En cambio, el sobrevoltaje sobre platino blanco (compacto) es significativo. Sin embargo, el sobrevoltaje de hidrógeno es bajo sobre todos los electrodos de platino, si se compara con el de otros metales. Esto se debe al poder del platino de liberar hidrógeno y catalizar el proceso del electrodo. Sobre cadmio y mercurio el sobrevoltaje de hidrógeno es muy alto. Los isótopos de hidrógeno con sus diferencias de masa relativamente altas muestran a veces diferentes sobrevoltajes sobre el mismo metal. Por ejemplo, se difunde ${}^2H_2 = D_2$ a un sobrevoltaje de 0.1 V mayor que 1H_2 . A temperatura ambiente el oxígeno muestra sobrevoltaje sobre todos los electrodos metálicos.

En cualquier electrólisis pasan primero las reacciones, que requieren menor energía. Si se electroliza una solución de ácido sulfúrico, donde la concentración de protones es igual a 1M, o pH es igual a cero, con electrodos de platino, tendremos :



Dentro de la solución de ácido sulfúrico, la corriente ha sido transportada principalmente por los iones H^+ , HSO_4^- y SO_4^{2-} .

Cerca del ánodo no se oxidan los aniones, que migran hacia allá, sino moléculas de agua, ya que ésa es la reacción de oxidación, que requiere menos energía. Si ambas reacciones del electrodo son reversibles, el voltaje de descomposición a una concentración de protones igual a 1M y a 1 atm. debería ser 1.23V. En la formación de oxígeno se tiene, sin embargo, siempre un sobrevoltaje, que por lo menos es de 0.4 V a corriente baja. El voltaje de descomposición es, por lo tanto, de mínimo 1.6 V. La oxidación de los iones HSO_4^- y SO_4^{2-} requiere en ésa solución una fem mayor y por lo tanto no se lleva a cabo. El resultado es por lo tanto una oxidación del agua.

Ahora se supone una solución 1M de un sulfato metálico electrolizado por electrodos de platino. Si se tiene una concentración de protones de 1 M (por la adición de H_2SO_4) se desprende H_2 cerca del cátodo antes que empieza la precipitación de un metal con $e^0 < 0$. Cerca del ánodo se desprende O_2 . Si la solución contiene iones metálicos con $e^0 > 0$, estos se precipitan sobre el cátodo sin que haya desprendimiento de H_2 . Si la solución contiene iones Ag^+ a una concentración de 1M, y se supone que $e_{\text{an}} = 1.6 \text{ V}$, la precipitación de la plata empieza a $E = e_{\text{an}} - e_{\text{cat}} = 1.60\text{V} - 0.80\text{V} = 0.80\text{V}$. Si en vez de Ag^+ la solución contiene Cu^{2+} a la concentración de 1M, la precipitación del cobre empieza a $E = 1.60\text{V} - 0.34\text{V} = 1.26\text{V}$. Si se encuentran tanto Ag^+ como Cu^{2+} en las mismas concentraciones que antes, la precipitación de plata empieza a 0.80V. Al disminuir la concentración de Ag^+ , disminuye E. Cuando la concentración de Ag^+ llega a 10^{-7}M se tiene

$$e_{\text{cat}} = 0.80\text{V} - 0.059 \log 10^{-7} = 0.39\text{V} \text{ y}$$

$$E = 1.60\text{V} - 0.39\text{V} = 1.21\text{V}.$$

Al precipitar más plata, pronto se llega a $E=1.26\text{V}$, y se empieza a precipitar cobre. A $E=1.46\text{V}$, la concentración de Cu^{2+} es igual a 10^{-7}M y el cobre se ha precipitado casi completamente. A una corriente tan baja como 10^{-4} A/cm^2 , el sobrevoltaje de hidrógeno sobre cobre es de 0.35V , y el desprendimiento de hidrógeno empieza a $E = 1.60\text{V} - (-0.35\text{V}) = 1.95\text{V}$. Así se pueden precipitar completamente ambos metales y se pueden separar fácilmente. A diferencias de e^0 suficientemente bajas, una separación completa sería imposible.

La precipitación electrolítica en solución acuosa de algunos metales con $e^0 < 0$ puede suceder, si se disminuye la concentración de protones en la solución, y se escoge un material catódico, donde el sobrevoltaje de hidrógeno es alto, para que se pueda controlar el desprendimiento de hidrógeno. De esta forma se puede precipitar el zinc. Para metales de e^0 menor, como los metales alcali, algunas tierras alcalinas y aluminio, no pueden estar en presencia de agua sin que se electrolice una fundición anhidra.

Es importante recordar, que los aniones complejos que contengan metales pesados, nunca se descompondrían cerca del ánodo. En cambio son los iones de este tipo, los que se reducen cerca del cátodo. Si se electroaliza una solución de $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, los iones K^+ migran hacia el cátodo y $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ hacia el ánodo, pero la precipitación metálica sucede cerca del cátodo según:



Para seguir la electrólisis, los iones $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ deben ser lle-

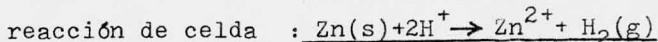
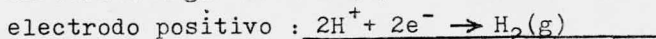
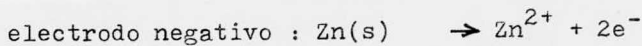
vados por agitación al cátodo en contra las fuerzas eléctricas.

LAS CELDAS PRIMARIAS COMO FUENTES DE ENERGIA.

Una celda galvánica en donde la energía química es transformada a energía eléctrica, se llama una celda primaria. Si la reacción es reversible, toda disminución en G se puede transformar en energía eléctrica. Así se tiene la mayor utilización de la energía química. Se podrían evitar pérdidas grandes si, en vez de quemar carbón e hidrocarburos libremente, se dejarían oxidar en una celda primaria trabajando reversiblemente. Se ha hecho gran esfuerzo para resolver este problema. Últimamente ha habido progreso con una celda especial, la celda de hidrógeno. Las celdas primarias elaboradas tienen importancia como fuentes de energía, donde haya necesidades menores.

Una de las celdas primarias más antiguas fué construida según el esquema : $\text{Zn(s)} \mid \text{H}_2\text{SO}_4, \text{ac.} \mid \text{Cu(s)}$.

Las reacciones son :

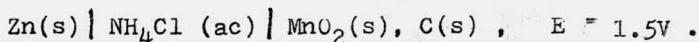


El gas de hidrógeno producido sobre el electrodo positivo (el de cobre) polariza éste, y hace que la reacción sea irreversible. Se trató de eliminar la producción de hidrógeno, rodeando el electrodo positivo por un oxidante, llamado un "despolarizador". Esto implica la obtención de otra celda con diferentes reacciones de los electrodos, y que es más reversible que la primera celda. Ese tipo de celdas ya no se usan.

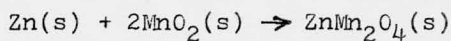
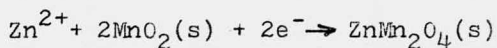
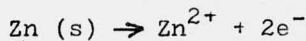
En seguida se describen unas celdas primarias usadas hoy en

día. El electrodo negativo es usualmente de zinc, pero también se usa magnesio en algunos casos, donde el peso debe ser bajo. Generalmente se agrega gelatina o almidón al electrolito y se llaman celdas secas. Es importante, que la celda se conserve durante el almacenamiento, y que tenga vida larga. Este requiere, que no reaccione al romper el circuito o que tenga auto-descarga baja. Para celdas no estacionarias también es deseable, que la celda tenga peso bajo y sea de volumen pequeño.

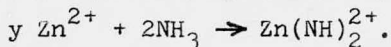
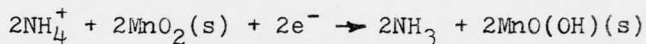
La celda de Leclanché :



El MnO_2 rodea el electrodo de carbón y se mezcla con grafito para obtener una conductividad mayor. Las reacciones son complicadas; a corriente baja son las siguientes :



A mayor corriente sucede principalmente lo siguiente :

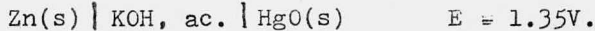


Aquí hay cambios en el electrolito. Muy esquemáticamente, la reacción se puede escribir así :



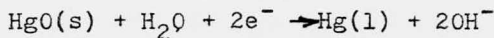
La celda de Leclanché se introdujo en 1868 y todavía es la celda más usada como celda primaria. También se han usado celdas de este tipo con magnesio en vez de zinc.

La celda de óxido de mercurio :



Óxido de mercurio se mezcla con grafito para obtener una conductividad mayor. El electrolito es saturado con iones hidroxizincato, Zn(OH)_4^{2-} , por ejemplo al disolver óxido de zinc:

$\text{ZnO} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn(OH)}_4^{2-}$. Eso implica, que no se forman más iones hidroxizincato, y las reacciones serán :



Prácticamente no se cambia el electrolito al precipitar Zn(OH)_2 .

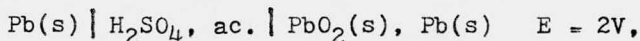
Más esquemáticamente se puede escribir : $\text{Zn}^0 + \text{Hg}^{\text{II}} \rightarrow \text{Zn}^{\text{II}} + \text{Hg}^0$. Este tipo de celda tiene gran capacidad por unidad de volumen y es apto para usarse por ejemplo en aparatos de audición.

CELDA SECUNDARIAS, ACUMULADORES.

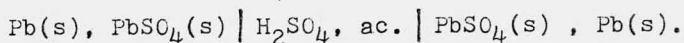
Bajo fuerte polarización química, algunas celdas pueden almacenar energía eléctrica como energía química. Si después se usa como fuente de energía, la energía química almacenada se transforma a energía eléctrica. A esas celdas se les llaman celdas secundarias o acumuladores. Un acumulador debe, después de varios ciclos de carga y descarga, permanecer lo más inalterado posible.

El acumulador de plomo :

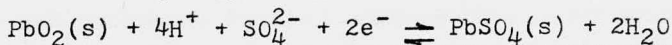
el esquema para la celda cargada es :



y para la celda descargada :

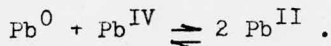


Las reacciones son(hacia la derecha para la descarga y hacia la izquierda para la carga) :



Se usa ácido sulfúrico al descargar y se puede seguir su curso por control de la densidad específica del electrolito. En una celda cargada, la densidad específica es de 1.2 - 1.3.

La reacción de la celda es al principio un cambio en los números de oxidación del plomo y se puede escribir así :



El acumulador de plomo se introdujo en una forma muy primitiva en el año 1859 y es todavía el acumulador más importante, después de muchos mejoramientos técnicos, a pesar de su alto peso y fácil autodescarga.

Capítulo II.

Teoría.

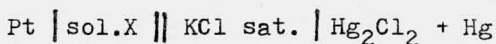
POTENCIAL REDOX.

Se considera una solución de sulfato férrico y sulfato ferroso y un electrodo de platino u otro metal sumergido en ella. Debido a la reacción media :



el contenido natural de electrones en el platino está alterado. Si la concentración del ion ferroso es alta, la reacción se desplaza hacia la izquierda, y el electrodo de platino recibe electrones de la solución. La carga negativa sobre el electrodo de platino libera otros electrones y así se detiene la reacción antes de que haya progresado mesuradamente. De otra manera, si la concentración de iones férricos es alta, la reacción se desplaza hacia la derecha, y el electrodo de platino dona electrones a la solución, llegando a estar cargado positivamente con respecto a la solución. En este caso, el alcance de la reacción es muy pequeño, porque la carga positiva sobre el electrodo de platino previene una pérdida adicional de electrones. En ambos casos, a la fem establecida entre el platino y la solución se le llama el potencial redox de la solución.

Para medir este potencial, es necesario usar un electrodo de referencia para completar la celda. Si por ejemplo la fuerza electromotriz de la celda:



es de 0.647 V, el potencial redox de la solución X está dado por la ecuación:

$$E = E_{\text{ref}} - E_{\text{Hg}} \quad (18)$$

$$\circ E_{\text{ref}} = E + E_{\text{Hg}}$$

$$= 0.647V + 0.244V = 0.891V$$

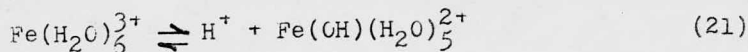
De las consideraciones teóricas analizadas en la introducción, se sabe que el valor del potencial redox en una solución de iones férricos y ferrosos está dado por la ecuación:

$$E_{\text{Fe}} = E_{\text{Fe}}^0 + 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (19)$$

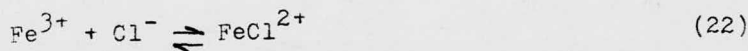
donde E_{Fe}^0 es una constante que se llama el potencial molar del sistema férrico-ferroso. Si en una media reacción hay participación de protones, el par conjugado es afectado por la actividad de los protones. Por ejemplo a 25°C , el potencial redox de una solución, que contiene iones permanganato e iones manganeso, es:

$$E_{\text{Mn},7-2} = E_{\text{Mn},7-2}^0 + \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}][\text{H}_2\text{O}]^4} \quad (20)$$

Experimentalmente, el potencial redox de una solución con iones férricos y ferrosos en por ejemplo ácido clorhídrico es menor, que el potencial redox calculado por la ecuación (19). La razón de esta diferencia es, que el ion férrico participa en dos equilibrios, que disminuyen su concentración considerablemente. Primero, el ion férrico hidratado es un ácido y una cantidad apreciable se cambia al perder protones a su base conjugada :



Además, los iones férricos y los iones cloruros reaccionan para formar complejos. Se han propuesto las siguientes reacciones :





Es posible, que existan varios complejos simultáneamente en equilibrio con iones férrico y cloruro, pero no queda duda que la formación de complejos básicos y con cloruro disminuye la concentración de iones férricos.

Esas dificultades no se limitan a mezclas de cloruros férricos y ferrosos en ácido clorhídrico. Los iones sulfato también se unen a los iones férricos, y en ácido sulfúrico se formarían complejos, probablemente $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$, a un alcance aún mayor (ref. 11).

POTENCIAL FORMAL.

El cálculo de potenciales redox es facilitado por el uso de potenciales formales.

Consideramos una solución de iones férricos y ferrosos en ácido clorhídrico. Si $[\text{Fe}^{\text{III}}]$ significa la concentración total de fierro en estado de oxidación III, tenemos que :

$$[\text{Fe}^{\text{III}}] = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}] + [\text{FeCl}^{2+}] + [\text{FeCl}_6^{3-}] + \dots (23)$$

e igualmente, $[\text{Fe}^{\text{II}}]$ significa la concentración total de fierro en estado de oxidación II, y si J_3 significa la fracción de $[\text{Fe}^{\text{III}}]$ que existe como Fe^{3+} , y J_2 la fracción de $[\text{Fe}^{\text{II}}]$, que existe como Fe^{2+} , entonces la ecuación de Nernst se puede escribir :

$$\begin{aligned} E_{\text{Fe}} &= E_{\text{Fe}}^0 + \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{\text{III}}] J_3 f_{\text{Fe}^{3+}}}{[\text{Fe}^{\text{II}}] J_2 f_{\text{Fe}^{2+}}} \\ &= E_{\text{Fe}}^0 + \frac{0.059}{1} \log \frac{J_3}{J_2} + \frac{0.059}{1} \log \frac{f_{\text{Fe}^{3+}}}{f_{\text{Fe}^{2+}}} + \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{\text{III}}]}{[\text{Fe}^{\text{II}}]} \end{aligned} \quad (24)$$

donde $f_{\text{Fe}^{3+}}$ y $f_{\text{Fe}^{2+}}$ son los coeficientes de actividad de los

iones férricos y iones ferrosos, respectivamente.

A una concentración dada de ácido clorhídrico, los primeros tres términos son constantes. Esto es válido independientemente de las variaciones en $[Fe^{III}]$ y $[Fe^{II}]$, solamente tomando precauciones, que estas concentraciones sean menores que la concentración de ácido clorhídrico.

Ahora se tiene que

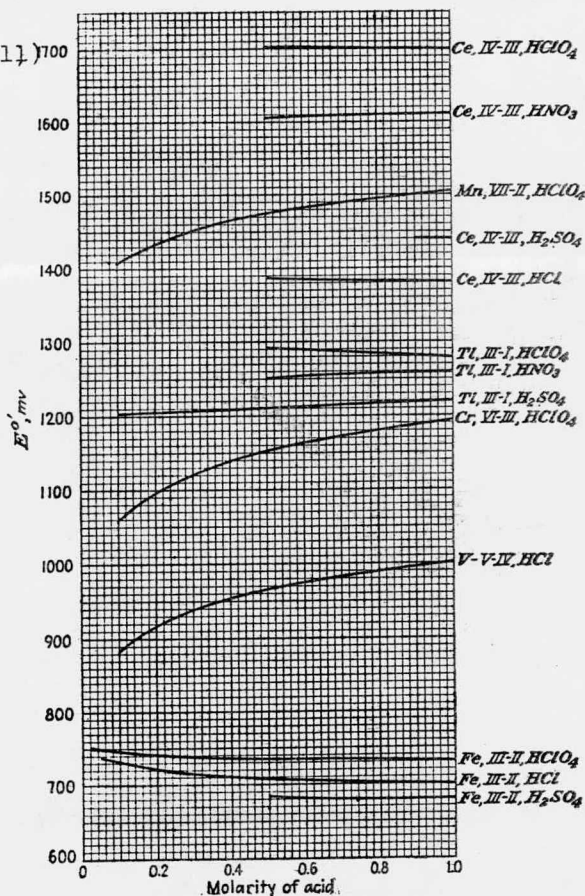
$$E_{Fe} = E_{Fe}^{O'} + \frac{0.059}{1} \log \frac{[Fe^{III}]}{[Fe^{II}]} \quad (25)$$

donde

$$E_{Fe}^{O'} = E_{Fe}^O + \frac{0.059}{1} \log \frac{J_3}{J_2} + \frac{0.059}{1} \log \frac{f_{Fe^{III}}}{f_{Fe^{II}}} \quad (26)$$

se llama el potencial formal redox.

fig.1 (ref.1)



La gráfica de la fig.1 representa los potenciales formales de algunos pares redox importantes. De esta gráfica se ve, que la diferencia entre el potencial molar del sistema férrico-ferroso y el potencial formal en ácido-perclórico es muy pequeña. Eso indica, que el ion férrico no forma complejos extensivamente con el ion perclorato. Por otro lado, la gran diferencia entre E_{Fe}^0 y $E_{Fe}^{0'}$ en ácido sulfúrico muestra, que en este caso se forman complejos en un grado mayor.

Los potenciales formales también se aplican a pares redox conjugados, donde los protones toman parte en la reacción media como en el sistema permanganato-manganeso.

La ecuación toma la forma :

$$E_{Mn,7-2} = E_{Mn,7-2}^0 + \frac{0.059}{5} \log \frac{f_{MnO_4^-} [H^+]^8 J_7}{f_{Mn^{2+}} [H_2O]^4 J_2} + \frac{0.059}{5} \log \frac{[Mn^{VII}]}{[Mn^{II}]} \quad (27)$$

donde $[Mn^{VII}]$ significa la concentración total de manganeso septivalente y J_7 es la fracción de $[Mn^{VII}]$ que existe como ion permanganato libre. $f_{MnO_4^-}$ es el coeficiente de actividad para los iones permanganato. $[Mn^{II}]$, J_2 y $f_{Mn^{2+}}$ tienen significados análogos para manganeso bivalente. Como en este caso la probabilidad de formación de complejos es muy pequeña, no difieren significativamente $[Mn^{VII}]$ y $[Mn^{II}]$ de $[MnO_4^-]$ y $[Mn^{2+}]$, respectivamente. El segundo término a la derecha es constante para una concentración dada del ácido usado. Por lo tanto, este término puede combinarse con $E_{Mn,7-2}^0$ para dar $E_{Mn,7-2}^{0'}$, el potencial redox formal del sistema permanganato-manganeso, y se tiene :

$$E_{Mn,7-2} = E_{Mn,7-2}^{0'} + \frac{0.059}{5} \log \frac{[Mn^{VII}]}{[Mn^{II}]} \quad (28)$$

Al disminuir la concentración del ácido usado, también $[H^+]$

disminuye y así también $E_{Mn,7-2}^{0'}$ disminuye.

El valor del potencial formal varía con la naturaleza y la concentración del ácido presente. Podemos distinguir entre tres efectos sobre la proporción de actividades, $a_{Fe^{III}}/a_{Fe^{II}}$, al aumentar la concentración de cualquier ácido particular:

1. Al aumentar la fuerza iónica, tiende a disminuirse la proporción $a_{Fe^{III}}/a_{Fe^{II}}$.
2. Al aumentar la actividad de los protones también tiende a aumentarse la proporción de las actividades ya que se detiene la hidrólisis del ion férrico.
3. Al aumentar la concentración del anión, tiende a disminuirse la proporción de las actividades, ya que se forman complejos con Fe^{III} preferentemente.

Los efectos 1 y 3 causan, que el valor de $E^{0'}$ disminuya o llegue a ser menos positivo. El 2 tiene un efecto contrario.

De la ecuación de Nernst :

$$E_{ox/red} \approx E_{ox/red}^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{a_{ox}}{a_{red}}, \quad (10)$$

donde se usan actividades en vez de molalidades, es obvio, que la presencia de iones no involucrados en la reacción de óxido-reducción, resulte en la disminución de actividades de ox y red, los últimos representando especies iónicas. Sabiendo, que

$$a_{ox} = [Ox]f_{ox} \quad (29)$$

$$a_{red} = [Red]f_{red} \quad (30)$$

y que una disminución en cada actividad implica una disminución en el coeficiente de actividad correspondiente. Por el desarrollo anterior del concepto de potencial formal se nota, que la presencia de diferentes iones puede causar una desviación del valor de $E_{ox/red}^{0'}$. Hay que notar, que las variacio -

nes en la concentración de protones representa variaciones en la fuerza iónica, y que pueden resultar en valores desviados.

para $E_{\text{ox/red}}^{0'}$. Así, el valor de $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{0'}$ es

0.700V en HCl, 1M

0.680V en H_2SO_4 , 1M

0.730V en HClO_4 , 1M.

Ese efecto general de los protones se refiere estrictamente al caso, donde los protones solamente actúan como iones diferentes. Cuando los protones entran como parte del sistema de reacción, el efecto es algo más complicado, como se ve de los cálculos posteriores de las curvas de titulación.

En la mayoría de las aplicaciones de sistemas redox en análisis volumétrico, la variación de $E_{\text{ox/red}}$ se usa para localizar el punto de equivalencia de la titulación.

Como las variaciones de la fuerza iónica en la solución durante una titulación normalmente son suficientemente pequeñas como para ignorarlas, tienen poca importancia las variaciones en $E_{\text{ox/red}}^{0'}$ en técnicas volumétricas.

En métodos potenciométricos, donde cálculos de las concentraciones resultan de la ecuación de Nernst, tales cambios en el valor de $E_{\text{ox/red}}^{0'}$ con cambios en la fuerza iónica de las soluciones tienen mayor importancia.

Una de las titulaciones importantes con permanganato es la de Fe(II) en solución ácida :



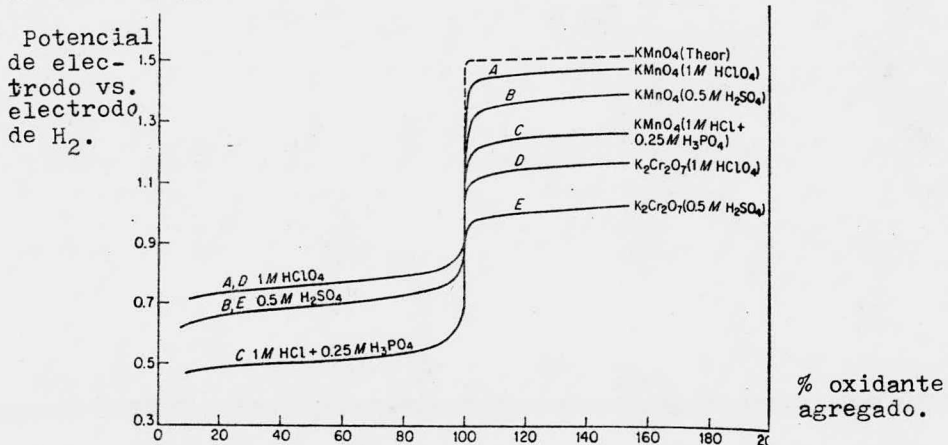
Es un ejemplo de titulación, donde H_3O^+ participa directamente en la reacción redox y donde existe una relación equimolar entre reactivo y producto para ambas medias reacciones. El valor

de E_{celda} depende de la concentración de protones. Existe una relación no equimolar entre oxidante y reductor que resultará en una curva asimétrica de E_{celda} contra volumen de titulante alrededor del punto de equivalencia.

Sin embargo, de la simetría esencial de las curvas experimentales (ver parte experimental), es probable, que el potencial sea determinado por el par $\text{Mn(III)}-\text{Mn(II)}$ después del punto de equivalencia. Realmente, este comportamiento es muy probable en soluciones que contengan sulfato, fosfato, etc., que tienden a estabilizar Mn(III) . El hecho de que ácido sulfúrico y ácido fosfórico tienen casi el mismo efecto antes y después del punto de equivalencia (ref. 7) coincide con el hecho de que el sistema $\text{Mn(III)}-\text{Mn(II)}$ tiene un comportamiento semejante al del sistema $\text{Fe(III)}-\text{Fe(II)}$ con respecto a cambios en coeficientes de actividad así como a hidrólisis y formación de complejos.

Fig.2

Curvas de titulación para Fe(II) . 25 ml Fe(II) , 0.1N en volumen inicial de 300 ml de ácido especificado, titulado con oxidante al 0.1N.

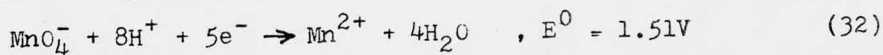


El objetivo de este tesis es de analizar la variación del potencial al titular iones ferrosos con permanganato en diferentes medios ácidos, usando diferentes ácidos a diferentes concentraciones. Los ácidos usados son ácido clorhídrico, ácido sulfúrico y ácido perclórico.

En las curvas de titulación se puede esperar potenciales menores para el par Fe(III)/ Fe(II) que los calculados teóricamente, cuando solamente se toma en cuenta la formación de complejos básicos (según Pourbaix, ref.9), ya que el ion férrico forma complejos con iones cloruros así como con el ion sulfato. Además se sabe, que la reacción fierro- permanganato, en solución de ácido clorhídrico, da resultados altos. Esta desviación aumenta al aumentar la concentración de ácido clorhídrico. El error disminuye al aumentar la concentración de fierro y cuando se hace más lentamente la titulación.

Zimmermann demostró, que el error disminuyó al añadir sulfato de manganeso(II) y Reinhardt añadió ácido fosfórico para descolorar el ion férrico. Hoy día se prepara la solución preventiva de Zimmermann- Reinhardt de sulfato de manganeso (II), ácido sulfúrico y ácido fosfórico.

El mecanismo de la acción correctiva ha sido objeto de discusión durante muchos años. Frecuentemente se explica la función de reactivo de Z.-R. como para disminuir el potencial de oxidación del par $MnO_4^- - Mn(II)$ debajo del potencial del par cloro- cloruro (1.36V), así que no se puede oxidar el cloruro. Esa explicación no es satisfactoria ya que la ecuación:



es irreversible y además no toma en cuenta, que la oxidación

del cloruro es inducida. Por ejemplo, si se añade una gota de permanganato a 100 ml de ácido clorhídrico, 1N, se observa un color persistente del permanganato. Si se encuentra una cantidad conocida de Fe(II), el resultado es mayor, dependiendo de las concentraciones de reactivos, la velocidad de adición del permanganato y la velocidad de agitación.

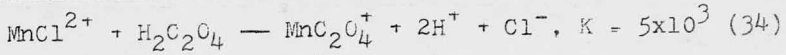
Para explicar la oxidación inducida, es necesario postular un intermediario activo formado en la titulación de fierro con permanganato y que no se encuentra en la mezcla de ácido clorhídrico y permanganato. Este intermediario activo puede ser o un estado mayor de oxidación del fierro o un estado intermediario del manganeso, que pudiera oxidar el ácido clorhídrico.

Aunque todavía hay incertidumbre alrededor del papel de los estados intermediarios del manganeso, se sabe, que el Mn(III) siempre está involucrado en la reducción de permanganato a Mn(II). Si no se produce directamente, resulta de una interacción de Mn(VII) y Mn(II). Sin embargo, el potencial que corresponde a la reacción media:



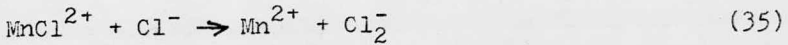
varía de acuerdo con la naturaleza de los compuestos de Mn(III) presentes.

Para iones acuosos, el potencial (1.5-1.6V) es suficientemente alto para la oxidación de cloruro. Se ha estimado la constante de formación del complejo MnCl^{2+} como 9 ± 3 a una fuerza iónica de 2. Ese complejo relativamente débil se convierte fácilmente en complejos más estables con una disminución correspondiente del potencial. Por ejemplo, con ácido oxálico :

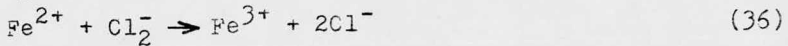


Varios aniones como sulfato, acetato, fosfato y fluoruro tienen un efecto semejante.

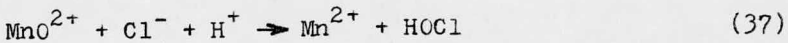
Un mecanismo razonable para la oxidación inducida involucra la reacción :



El ion Cl_2^- puede ser reducido a cloruro por el ion ferroso :



o puede ser oxidado a cloro por Mn(III). Otra reacción probable involucra la formación del ácido hipocloroso por la reacción de Mn(IV) :



El manganeso-(II) previene esa reacción al reaccionar rápidamente con Mn(IV) para formar Mn(III)

En ácido perclórico la formación de complejos es menos probable, y se puede esperar curvas de valores de potencial mayores para este par. Rabinowitch y Stockmeyer (ref.10) no encontraron formación de complejos de Fe^{3+} con iones perclorato en soluciones acuosas hasta $[\text{ClO}_4^-] = 3 \text{ mol/l}$. En este trabajo, todas las mediciones se hicieron a $[\text{ClO}_4^-] \leq 2.5 \text{ mol/l}$, así que no se espera formación de complejos entre iones férricos e iones perclorato.

Las curvas calculadas según Rieman, Neuss y Naiman (ref.11) cuando la concentración del ácido caiga dentro del rango 0-1.0 M, se esperan igualar a las curvas experimentales.

Ahora, para el par Mn(VII)/ Mn(II) se tiene solamente la variación del potencial formal en HClO_4 , 0-1.0M, así que la variación no se conoce para todas concentraciones usadas ni pa-

ra ácido clorhídrico y ácido sulfúrico. Además se considera, que el potencial después del punto de equivalencia es determinado por el par Mn(III)/Mn(II) (Laitinen, ref.7 y 8) y que la formación de complejos del ion Mn(III) es más factible que con el ion Mn(II) .

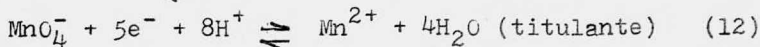
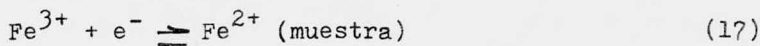
Capítulo III

Datos calculados y experimentales.

Por conveniencia se considera una curva de titulación con -
sistente de tres partes : la región antes del punto de equiva-
lencia, el punto de equivalencia y la región despues del punto
de equivalencia. En todos los puntos, exepcto al comienzo, don-
de todavía no se ha agregado titulante, hay dos pares redox
presentes, que corresponden a la muestra y al titulante. En la
región antes del punto de equivalencia se calcula el potencial
a partir de la fracción conocida de concentraciones del par
redox de la muestra. Después del punto de equivalencia se co-
noce por estequiometría la fracción de las concentraciones del
par redox del titulante. En el punto de equivalencia estan pre-
sentes en la fracción estequiométrica tanto el par redox de la
muestra como el del titulante.

REGION ANTES DEL PUNTO DE EQUIVALENCIA.

En el caso de la titulación de Fe(II) con permanganato, se
tienen las siguientes medias reacciones :



Si se aplica la ecuación de Nernst a la ecuación (17), se
tiene, escribiendo en términos de potencial formal y concen-
traciones :

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (19)$$

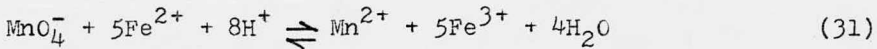
Como inicialmente el hierro se encuentra en la forma reduci-
da, y si X representa el porcentaje estequiométrico añadido de
permanganato, se tiene para $0 < X < 100$:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{0.059}{1} \log \frac{X}{100-X} \quad (38)$$

como ecuación para la curva de titulación. A $X = 50$, $\frac{100-X}{X} = 1$ y $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ}$, lo cual muestra, que el potencial formal del sistema formado por Fe^{2+} y Fe^{3+} se alcanza en el centro de esta curva de titulación, así que antes del punto de equivalencia, el potencial esta en la región de $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ}$.

EL PUNTO DE EQUIVALENCIA .

En el punto de equivalencia se tiene para el equilibrio :



que ha sido agregada una mol de permanganato a cinco moles de fierro(II). Aplicando la ecuación de Nernst al sistema muestra, se tiene :

$$E_{\text{equiv.}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{0.059}{1} \log \left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)_{\text{equiv.}} \quad (39)$$

y al sistema titulante :

$$E_{\text{equiv.}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} + \frac{0.059}{5} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \right)_{\text{equiv.}} \quad (40)$$

En el punto de equivalencia :

$$\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{equiv.}}} = \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]_{\text{equiv.}}} \quad (41)$$

Multiplicando ecuación (39) por 1 y (40) por 5 y adicionando, se encuentra, que los últimos términos se cancelan uno al otro así que:

$$(1 + 5)E_{\text{equiv.}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 5E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} + 0.059 \log [\text{H}^+]^8$$

$$E_{\text{equiv.}} = \frac{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + 5E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} + 0.059 \log [\text{H}^+]^8}{6} \quad (42)$$

REGION DESPUES DEL PUNTO DE EQUIVALENCIA .

La ecuación de Nernst aplicada a la ecuación (12) da :

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} + \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \quad (43)$$

En el punto de equivalencia se tiene para cada 100 milimoles iniciales de Fe^{2+} , $\frac{100}{5}$ milimoles de Mn^{2+} formados, que corresponden a $X = 100$. Para $X = 100$, $\frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-]} = \frac{100}{X-100}$, y

$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} + \frac{0.059}{5} \log \frac{100-X}{X} \quad (44)$$

A $X = 200$, $E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ}$, y el potencial después del punto de equivalencia está en la región de $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ}$.

En este trabajo se pretende calcular y medir los potenciales al titular 25 ml Fe^{2+} al 0.1N con MnO_4^- , 0.1N, en diferentes medios ácidos. Se escogieron H_2SO_4 , HCl y HClO_4 a concentraciones iniciales: 10^{-1}N , 10^{-2}N , 10^{-3}N y 10^{-4}N . Como estos ácidos tienen diferentes efectos (ver parte teórica) y para obtener mejor información sobre éstos, se hicieron mediciones también en H_2SO_4 , 4N, 3N, 2N y 1N y en HClO_4 , 2N, 1.5N y 1N.

Las curvas de titulación se calculan, tomando los potenciales formales de la fig.1, pag.33 cuando es posible como es el caso para $\text{Fe}_{\text{III-II}}$ en ácidos HClO_4 , HCl y H_2SO_4 , 0-1 M y $\text{Mn}_{\text{VII-II}}$ en HClO_4 , 0-1M.

Según Laitinen (ref.8), el potencial formal queda constante para el par $\text{Fe}_{\text{III-II}}$ en H_2SO_4 hasta 4M y en HCl hasta 3M.

Cuando no se conocen los potenciales formales, que incluyen tanto la formación de complejos con el anión como la formación de complejos básicos, se calcula el potencial según las fórmulas de Pourbaix (ref.9), donde se ignora la formación de complejos con el anión:



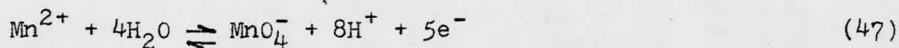
Tabla 2.

Potenciales formales para el par $\text{Fe}_{\text{III-II}}$ en varios ácidos.

Acido Lait.(ref.8) Dick(ref.4) Ewing(ref.5) Sillén(ref. 12-13) Charlot (ref.2)

HCl, 0.1M	0.73 V				
HCl, 0.5M	0.72 V		0.71 V		
HCl, 1 M	0.70 V	0.700V		0.732V	0.65 V
HCl, 2 M	0.69 V				
HCl, 3 M	0.68 V				
HCl, 4 F			0.64 V		
HCl, 10 F			0.53 V		
H ₂ SO ₄ , 0.1M	0.68 V				
H ₂ SO ₄ , 0.5M	0.68 V	0.700V		0.674V	0.61 V
H ₂ SO ₄ , 1 F			0.68 V		
H ₂ SO ₄ , 4 M	0.68 V				
HClO ₄ , 0.1M	0.735V			0.749V	
HClO ₄ , 1 M	0.735V	0.730V	0.735V	(0.741V) (0.767V) 0.737V	0.70 V
HClO ₄ , 2 M					
H ₃ PO ₄ , 2 F			0.46 V		
NaOH, 10 F			-0.68V		
patrón		0.770V	0.771V		

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = 1.191 - 0.1182 \text{ pH} + 0.0591 \log \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_2^+]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (46)$$



$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ} = 1.507 - 0.0945 \text{ pH} + 0.0118 \log \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} \quad (48)$$

En algunos casos aparece los potenciales calculados según

Rieman, Neuss & Naiman así como los calculados según Pourbaix. Cuando se parte de ácido, 0.1N se agotan los protones provenientes del ácido antes de llegar a 20 ml de permanganato, 0.1N agregado. Según el diagrama de la fig.3 se tiene, que aquí se forma MnO_2 en vez de Mn^{2+} , si se considera un pH de 7. Sin embargo, esto no pasó al realizar las titulaciones. Si se analiza el diagrama de Pourbaix para Fe (fig.4) se ve, que a éste pH se forma $Fe(OH)_2^+$ en vez de Fe^{3+} así que se tiene :

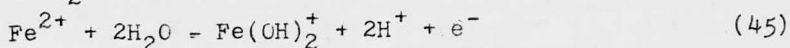


Fig. 3

Diagrama de equilibrio potencial-pH de un sistema manganoso-agua a 25°C.(ref.9)

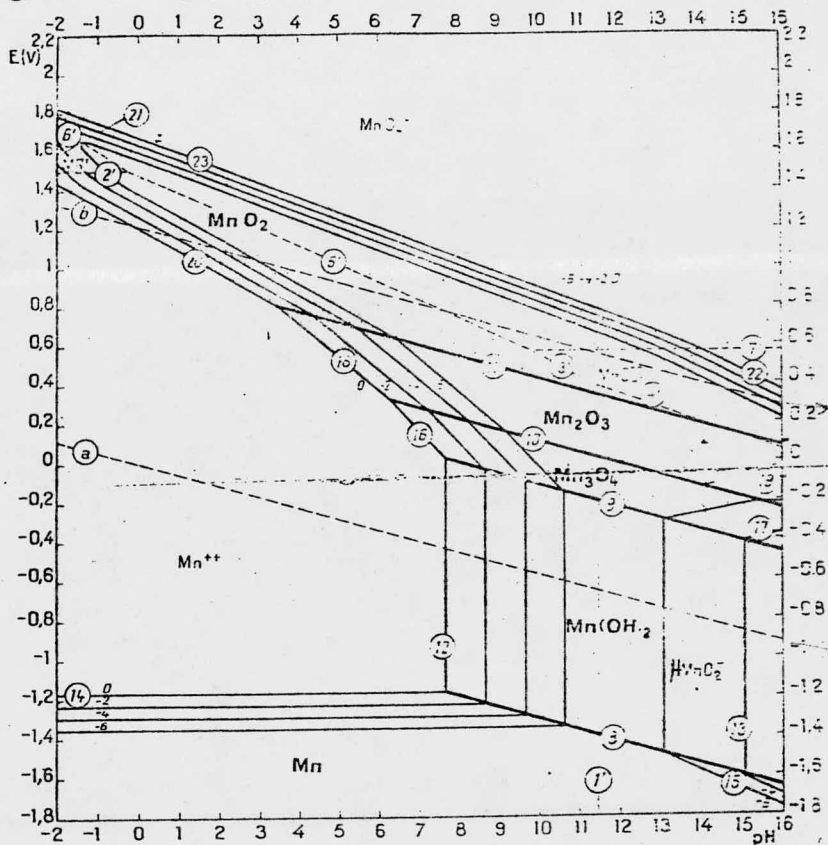
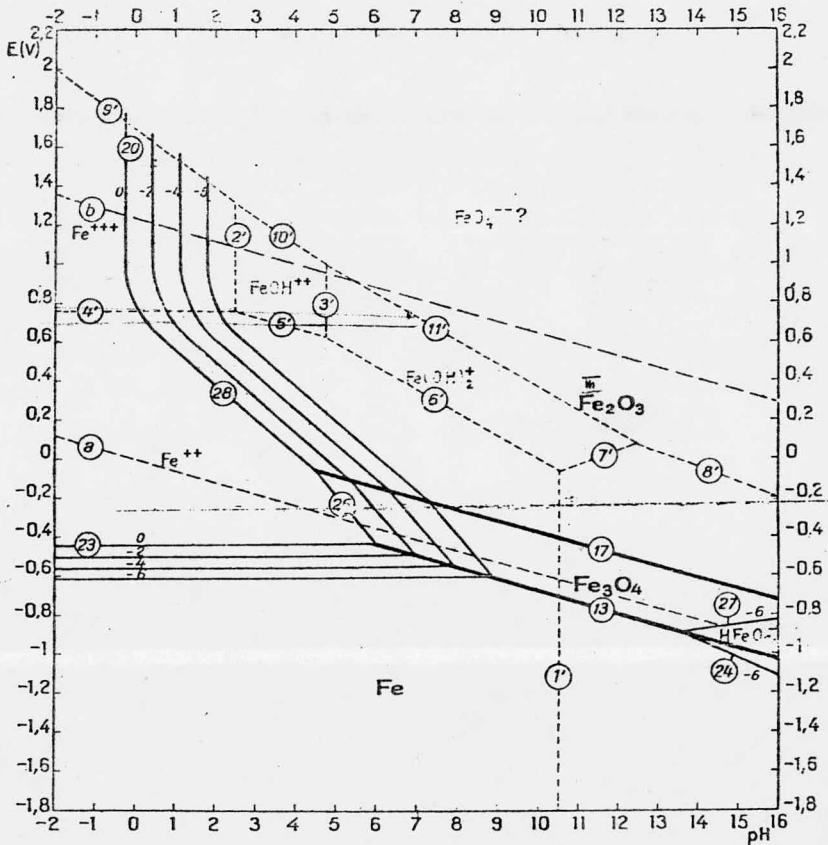


Fig. 4

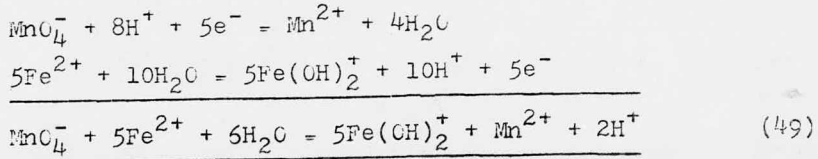
Diagrama de equilibrio potencial-pH de un sistema fierro-agua a 25°C.(ref.9)



Según esa reacción se liberan nuevamente protones. No se puede decir, cuando empezó la formación de protones, ni a qué alcance llega, porque solamente se midió el potencial y no el pH durante las titulaciones. Considerando, que para cada ion ferroso oxidado se forman 2 protones, se tiene siempre ganancia de protones, aunque algunos se usan en la reacción (31). Eso explica, porqué no se obtuvo MnO_2 , al titular en medios ácidos diluidos

(ver curvas prácticas).

Multiplicando ec.(45) por 5 y adicionando a ec.(12), se tiene :



Según esta reacción se forman 2 protones para cada 5 Fe²⁺ oxidados. La liberación de protones provoca una disminución en pH y de la fig.4 se ve, que a pH < 4.8 se forma FeOH²⁺ en vez de Fe(OH)₂⁺. Sin embargo, si solamente se formaría FeOH²⁺, no se puede explicar, por qué el medio sigue ácido así que no se forma MnO₂ ya en ácido 10⁻¹N. Por eso se calculan ambos potenciales, considerando la concentración de protones como si hubieron reaccionado todos los Fe(III) ya formados, según reacción (45).

Tabla 3.

Titulación de 25 ml Fe²⁺, 0.1N, en 0.1N HCl con 0.1N MnO₄⁻, 0.1N.

ml MnO₄⁻
agregado

5

$$[\text{H}^+] = \frac{25 \times 0.1 - 5 \times 0.02 \times 8}{30} = 0.0567 \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = 1.25$$

$$E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^{\circ} = 0.706\text{V} (0.771\text{V})$$

$$[\text{Fe(III)}] = \frac{0.1 \times 5}{30} = 0.0167 \text{ mol/l}$$

$$[\text{Fe(II)}] = \frac{25 \times 0.1 - 5 \times 0.1}{30} = 0.0667 \text{ mol/l}$$

$$E = 0.706 + 0.059 \log \frac{0.0167}{0.0667} = 0.670\text{V} (0.735\text{V})$$

10

$$[\text{H}^+] = \frac{25 \times 0.1 - 10 \times 0.1}{35} = 0.0300 \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = 1.52$$

$$E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^{\circ} = 0.715\text{V} (0.771\text{V})$$

$$[\text{Fe(III)}] = \frac{0.1 \times 10}{35} = 0.0286 \text{ mol/l}$$

$$[\text{Fe(II)}] = \frac{25 \times 0.1 - 10 \times 0.1}{35} = 0.0429 \text{ mol/l}$$

- 15 $E = 0.715 + 0.059 \log \frac{0.0286}{0.0429} = 0.705V (0.761V)$
 $[H^+] = \frac{25 \times 0.1 - 15 \times 0.02 \times 8}{40} = 0.0025 \text{ mol/l}$
 $pH = 2.6$
 $E_{Fe(III)/Fe(II)}^{\circ} = 0.740V (0.771V)$
 $[Fe(III)] = \frac{0.1 \times 15}{40} = 0.0375 \text{ mol/l}$
 $[Fe(II)] = \frac{25 \times 0.1 - 15 \times 0.1}{40} = 0.0250 \text{ mol/l}$
 $E = 0.740 + 0.059 \log \frac{0.0375}{0.0250} = 0.750V (0.781V)$
- 20 $[H^+] = \frac{0.0444 \times 2}{5} = 0.0178 \text{ mol/l}$
 $pH = 1.75$
 $[Fe(III)] = \frac{20 \times 0.1}{45} = 0.0444 \text{ mol/l}$
 $[Fe(II)] = \frac{25 \times 0.1 - 20 \times 0.1}{45} = 0.0111 \text{ mol/l}$
 $E_{Fe(III)/Fe(II)}^{\circ} = (0.984V) \text{ "0.810V"}$
 $E = (1.020V) \text{ "0.845V"}$
- 22.5 $[H^+] = \frac{0.0474 \times 2}{5} = 0.0190 \text{ mol/l}$
 $pH = 1.72$
 $[Fe(III)] = \frac{22.5 \times 0.1}{47.5} = 0.0474 \text{ mol/l}$
 $[Fe(II)] = \frac{25 \times 0.1 - 22.5 \times 0.1}{47.5} = 0.0053 \text{ mol/l}$
 $E_{Fe(III)/Fe(II)}^{\circ} = (0.987V) \text{ "0.812V"}$
 $E = (1.044V) \text{ "0.868V"}$
- 24.5 $[H^+] = \frac{0.0495 \times 2}{5} = 0.0198 \text{ mol/l}$
 $pH = 1.70$
 $[Fe(III)] = \frac{24.5 \times 0.1}{49.5} = 0.0495 \text{ mol/l}$
 $[Fe(II)] = \frac{25 \times 0.1 - 24.5 \times 0.1}{49.5} = 0.0010 \text{ mol/l}$
 $E_{Fe(III)/Fe(II)}^{\circ} = (0.990V) \text{ "0.814V"}$
 $E = (1.090V) \text{ "0.914V"}$
- 24.75 $[H^+] = \frac{0.0497 \times 2}{5} = 0.0199 \text{ mol/l}$
 $pH = 1.70$

$$[\text{Fe(III)}] = \frac{24.75 \times 0.1}{49.75} = 0.0497 \text{ mol/l}$$

$$[\text{Fe(II)}] = \frac{25 \times 0.1 - 24.75 \times 0.1}{49.75} = 0.0005 \text{ mol/l}$$

$$E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^{\circ'} = (0.990\text{V}) \text{ "0.814V"}$$

$$E = (1.108\text{V}) \text{ "0.932V"}$$

$$24.9 \quad [\text{H}^+] = \frac{0.0499 \times 2}{5} = 0.0200 \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = 1.70$$

$$[\text{Fe(III)}] = \frac{24.9 \times 0.1}{49.9} = 0.0499 \text{ mol/l}$$

$$[\text{Fe(II)}] = \frac{25 \times 0.1 - 24.9 \times 0.1}{49.9} = 0.0002 \text{ mol/l}$$

$$E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^{\circ'} = (0.990\text{V}) \text{ "0.814V"}$$

$$E = (1.132\text{V}) \text{ "0.955V"}$$

$$24.95 \quad [\text{H}^+] = \frac{0.0499 \times 2}{5} = 0.0200 \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = 1.70$$

$$[\text{Fe(III)}] = \frac{24.95 \times 0.1}{49.95} = 0.0499 \text{ mol/l}$$

$$[\text{Fe(II)}] = \frac{25 \times 0.1 - 24.95 \times 0.1}{49.95} = 0.0001 \text{ mol/l}$$

$$E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^{\circ'} = (0.990\text{V}) \text{ "0.814V"}$$

$$E = (1.149\text{V}) \text{ "0.973V"}$$

$$25 \quad [\text{H}^+] = \frac{0.0500 \times 2}{5} = 0.0200 \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = 1.70$$

$$E_{\text{Mn(VII)/Mn(II)}}^{\circ'} = 1.507 - 0.0945 \times 1.7 = (1.346\text{V})$$

$$E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^{\circ'} = (0.990\text{V}) \text{ "0.814V"}$$

$$E = (1.287\text{V}) \text{ "1.155V"}$$

$$25.05 \quad [\text{H}^+] = \frac{0.0200 \times 50}{50.05} = 0.0200 \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = 1.70$$

$$[\text{Mn(VII)}] = \frac{0.05 \times 0.02}{50.05} = 1.98 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$[\text{Mn(II)}] = \frac{25 \times 0.02}{50.05} = 9.99 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$E_{\text{Mn(VII)/Mn(II)}}^{\circ} = 1.507 - 0.0945 \times 1.7 = (1.346\text{V})$$

$$E = 1.346 + \frac{0.059}{5} \log \frac{1.98 \times 10^{-5}}{9.99 \times 10^{-3}} = (1.314\text{V})$$

25.1

$$[\text{H}^+] = \frac{0.02 \times 50}{50.1} = 0.0200 \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = 1.70$$

$$[\text{Mn(VII)}] = \frac{0.1 \times 0.02}{50.1} = 3.99 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$[\text{Mn(II)}] = \frac{25 \times 0.02}{50.1} = 9.98 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$E_{\text{Mn(VII)/Mn(II)}}^{\circ} = 1.507 - 0.0945 \times 1.7 = (1.346\text{V})$$

$$E = 1.346 + \frac{0.059}{5} \log \frac{3.99 \times 10^{-5}}{9.98 \times 10^{-3}} = (1.318\text{V})$$

25.25

$$[\text{H}^+] = \frac{0.02 \times 50}{50.25} = 0.0199 \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = 1.70$$

$$[\text{Mn(VII)}] = \frac{0.5 \times 0.02}{50.25} = 9.95 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$[\text{Mn(II)}] = \frac{25 \times 0.02}{50.25} = 9.95 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$E_{\text{Mn(VII)/Mn(II)}}^{\circ} = 1.507 - 0.0945 \times 1.7 = (1.346\text{V})$$

$$E = 1.346 + \frac{0.059}{5} \log \frac{9.95 \times 10^{-5}}{9.95 \times 10^{-3}} = (1.322\text{V})$$

25.5

$$[\text{H}^+] = \frac{0.02 \times 50}{50.5} = 0.0198 \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = 1.70$$

$$[\text{Mn(VII)}] = \frac{0.5 \times 0.02}{50.5} = 1.98 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$[\text{Mn(II)}] = \frac{25 \times 0.02}{50.5} = 9.90 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$E_{\text{Mn(VII)/Mn(II)}}^{\circ} = 1.507 - 0.0945 \times 1.7 = (1.346\text{V})$$

$$E = 1.346 + \frac{0.059}{5} \log \frac{1.98 \times 10^{-4}}{9.90 \times 10^{-3}} = (1.330\text{V})$$

27.5

$$[\text{H}^+] = \frac{0.02 \times 50}{52.5} = 0.0190 \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = 1.72$$

$$[\text{Mn(VII)}] = \frac{2.5 \times 0.02}{52.5} = 9.52 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$$

$$[\text{Mn(II)}] = \frac{25 \times 0.02}{52.5} = 9.52 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$E_{\text{Mn(VII)/Mn(II)}}^{\circ} = 1.507 - 0.0945 \times 1.7 = (1.344\text{V})$$

$$E = 1.344 + \frac{0.059}{5} \log \frac{9.52 \times 10^{-4}}{9.52 \times 10^{-3}} = (1.332\text{V})$$

30

$$[\text{H}^+] = \frac{0.02 \times 50}{55} = 0.0182 \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = 1.74$$

$$[\text{Mn(VII)}] = \frac{5 \times 0.02}{55} = 1.82 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$[\text{Mn(II)}] = \frac{25 \times 0.02}{55} = 9.09 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$E_{\text{Mn(VII)/Mn(II)}}^{\circ} = 1.507 - 0.0945 \times 1.74 = (1.343\text{V})$$

$$E = 1.343 + \frac{0.059}{5} \log \frac{1.82 \times 10^{-3}}{9.09 \times 10^{-3}} = (1.335\text{V})$$

Los valores entre paréntesis indican los valores calculados según Pourbaix y los valores subrayados indican los calculados según Rieman, Neuss y Naiman.

Los valores entre comillas indican los valores calculados según la fórmula de Pourbaix: $E^{\circ} = 0.914 - 0.0591 \text{ pH}^*$ (50)

Se calcularon ambos potenciales según Pourbaix, pensando que el potencial experimental se encuentra entre los dos valores ya que se supone un equilibrio entre las dos reacciones.

Los cálculos para otros ácidos y a otras concentraciones son semejantes, y solamente se indicarán en forma de tablas.

*) Se usa, cuando se tiene la reacción:



Tabla 4.

Titulación de 25 ml 0.1N Fe^{2+} en HCl, 0.01N, con MnO_4^- , 0.1N.

ml MnO_4^- agregado	$[\text{H}^+]$ (mol/l)	pH	E^0 (V)	E(V)
5	6.68×10^{-3}	2.18	(0.933)"0.785"	(0.897)"0.750"
10	1.14×10^{-2}	1.94	(0.962)"0.799"	(0.951)"0.789"
15	1.50×10^{-2}	1.82	(0.975)"0.806"	(0.985)"0.816"
20	1.80×10^{-2}	1.75	(0.984)"0.811"	(1.020)"0.847"
	⋮			

etc. como los cálculos para HCl, 0.1N.

A concentraciones iniciales 10^{-3}N y 10^{-4}N se tienen cálculos exactamente iguales.

A las mismas concentraciones (10^{-2}N , 10^{-3}N y 10^{-4}N) en H_2SO_4 y en HClO_4 se tienen cálculos iguales a éstos.

Tabla 5.

Titulación de 25 ml 0.1N Fe^{2+} en H_2SO_4 , 4N, con MnO_4^- , 0.1N.

5	3.31	-0.52	0.68	<u>0.644V</u> (0.735)
10	2.81	-0.45	-	<u>0.670V</u> (0.761)
15	2.44	-0.39	-	<u>0.690V</u> (0.781)
20	2.15	-0.33	-	<u>0.716V</u> (0.807)
22.5	2.03	-0.31	-	<u>0.736V</u> (0.827)
24.5	1.94	-0.29	-	<u>0.780V</u> (0.871)
24.75	1.93	-0.29	-	<u>0.798V</u> (0.889)
24.9	1.92	-0.28	-	<u>0.822V</u> (0.913)
24.95	1.92	-0.28	-	<u>0.839V</u> (0.930)
25	1.92	-0.28	-	<u>1.391V</u> (1.406)
			1.533V	
25.05	1.92	-0.28	-	(1.501V)

ml MnO_4^- agregado	$[\text{H}^+]$ (mol/l)	pH	$E^{0'}$ (V)	E (V)
tabla 5, cont.				
25.1	1.92	-0.28	1.533	(1.504)
25.25	1.91	-0.28	1.533	(1.509)
25.5	1.90	-0.28	1.533	(1.513)
27.5	1.83	-0.26	1.532	(1.520)
30	1.75	-0.24	1.530	(1.522)

tabla 6.

Titulación de 25 ml 0.1N Fe^{2+} en H_2SO_4 , 3N, con MnO_4^- , 0.1N

5				
10	Cálculos como en H_2SO_4 , 4N, ya que $E_{\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}}^{0'}$			
15	es constante = 0.68V, y E es independiente del pH.			
⋮				
24.95				
25	1.42	-0.15	0.68	<u>1.381</u> (1.396)
			1.521	
25.05	1.42	-0.15	1.521	(1.489)
25.1	1.42	-0.15	1.521	(1.492)
25.25	1.41	-0.15	1.521	(1.497)
25.5	1.41	-0.15	1.521	(1.501)
27.5	1.35	-0.13	1.519	(1.507)
30	1.29	-0.11	1.517	(1.509)

tabla 7.

Titulación de 25 ml 0.1N Fe^{2+} en H_2SO_4 , 2N, con MnO_4^- , 0.1N.

5 Ver la siguiente página.
10

ml H_2O_2 agregado	$[\text{H}^+]$ (mol/l)	pH	$E^{0'}$ (V)	E(V)
---------------------------------------	---------------------------	----	--------------	------

tabla 7, cont.

5
:
:
:
:
24.95

Cálculos como para H_2SO_4 , 4N.

25	0.92	0.04	<u>0.68</u> (1.503)	<u>1.366</u> (1.382)
25.05	0.919	0.04	-	(1.471)
25.1	0.918	0.04	-	(1.475)
25.25	0.915	0.04	-	(1.479)
25.5	0.911	0.04	-	(1.483)
27.5	0.876	0.06	(1.501)	(1.489)
30	0.836	0.08	(1.499)	(1.491)

tabla 8.

Titulación de 25 ml 0.1N Fe^{2+} en H_2SO_4 , 1N, con MnO_4^- , 0.1N.

5 10 15 : : 24.95	Cálculos como para H_2SO_4 , 4N.			
25	0.420	0.38	<u>0.68</u> (1.471)	<u>1.339</u> (1.354)
25.05	0.420	0.38	-	(1.439)
25.1	0.420	0.38	-	(1.443)
25.25	0.420	0.38	-	(1.447)
25.5	0.420	0.38	-	(1.455)
27.5	0.400	0.40	(1.469)	(1.457)

ml MnO_4^- agregado	$[\text{H}^+]$ (mol/l)	pH	$E^{\circ'}$ (V)	E (V)
---------------------------------	---------------------------	----	------------------	-------

tabla 8, cont.

30	0.38	0.42	(1.467)	(1.459)
----	------	------	---------	---------

tabla 9.

Titulación de 25 ml 0.1N Fe^{2+} en H_2SO_4 , 0.1N, con MnO_4^- , 0.1N.

5	0.0567	1.25	0.68	<u>0.644</u>
10	0.0300	1.52	-	<u>0.670</u>
15	0.0025	2.60	-	<u>0.690</u>

20

: Cálculos como para la titulación en HCl, 0.1N.

30

tabla 10.

Titulación de 25 ml 0.1N Fe^{2+} en HClO_4 , 2N, con MnO_4^- , 0.1N.

5	1.64	-0.21	0.73	<u>0.694</u> (0.735)
10	1.38	-0.14	-	<u>0.720</u> (0.761)
15	1.19	-0.08	-	<u>0.740</u> (0.781)
20	1.04	-0.02	-	<u>0.766</u> (0.807)
22.5	0.977	0.01	-	<u>0.786</u> (0.827)
24.5	0.93	0.03	-	<u>0.830</u> (0.871)
24.75	0.925	0.03	-	<u>0.848</u> (0.889)
24.9	0.922	0.04	-	<u>0.878</u> (0.913)
24.95	0.921	0.04	-	<u>0.889</u> (0.930)
25	0.920	0.04	-	<u>1.384</u> (1.382)
			1.500	
25.05	0.919	0.04	-	<u>1.465</u> (1.471)
25.1	0.918	0.04	-	<u>1.468</u> (1.475)
25.25	0.915	0.04	-	<u>1.473</u> (1.479)

ml MnO_4^- agregado	$[\text{H}^+]$ (mol/l)	pH	E° (V)	E (V)
tabla 10, cont.				
25.5	0.911	0.04	1.500	<u>1.476</u> (1.483)
27.5	0.876	0.06	1.499	<u>1.481</u> (1.489)
30	0.836	0.08	1.497	<u>1.481</u> (1.491)

tabla 11.

Titulación de 25 ml 0.1N Fe^{2+} en HClO_4 , 1.5N, con 0.1N MnO_4^- .

5	1.22	-0.09	0.73	<u>0.694</u> (0.735)
10	1.03	-0.01	0.73	<u>0.720</u> (0.761)
15	0.88	0.06	0.732	<u>0.742</u> (0.781)
20	0.76	0.12	0.733	<u>0.769</u> (0.807)
22.5	0.71	0.15	0.734	<u>0.790</u> (0.827)
24.5	0.68	0.17	-	<u>0.834</u> (0.871)
24.75	0.67	-	-	<u>0.852</u> (0.889)
24.9	0.67	-	-	<u>0.876</u> (0.913)
24.95	0.67	-	-	<u>0.893</u> (0.930)
25	0.67	-	-	<u>1.348</u> (1.371)
			1.487	
25.05	0.67	-	-	<u>1.439</u> (1.459)
25.1	0.67	-	-	<u>1.442</u> (1.463)
25.25	0.67	-	-	<u>1.447</u> (1.467)
25.5	0.66	0.18	1.486	<u>1.450</u> (1.470)
27.5	0.64	0.19	1.485	<u>1.455</u> (1.477)
30	0.61	0.22	1.484	<u>1.455</u> (1.478)

ml MnO_4^- agregado	$[\text{H}^+]$ (mol/l)	pH	$E^{\circ'}$ (V)	E (V)
---------------------------------	---------------------------	----	------------------	-------

tabla 12

Titulación de 25 ml 0.1N Fe^{2+} en HClO_4 , 1N, con MnO_4^- , 0.1N.

5	0.807	0.09	0.733	<u>0.697</u> (0.735)
10	0.669	0.17	0.734	<u>0.724</u> (0.761)
15	0.567	0.25	0.735	<u>0.745</u> (0.781)
20	0.484	0.32	0.735	<u>0.771</u> (0.807)
22.5	0.451	0.35	0.736	<u>0.792</u> (0.827)
24.5	0.426	0.37	-	<u>0.836</u> (0.871)
24.75	0.423	0.37	-	<u>0.854</u> (0.889)
24.9	0.421	0.38	-	<u>0.878</u> (0.913)
24.95	0.421	-	-	<u>0.895</u> (0.930)
25	0.420	-	-	<u>1.316</u> (1.358)
			1.468	
25.05	-	-	-	<u>1.401</u> (1.439)
25.1	-	-	-	<u>1.404</u> (1.443)
25.25	-	-	-	<u>1.409</u> (1.447)
25.5	-	-	-	<u>1.412</u> (1.455)
27.5	0.400	0.40	1.466	<u>1.417</u> (1.457)
30	0.380	0.42	1.463	<u>1.419</u> (1.459)

tabla 13.

Titulación de 25 ml 0.1N Fe^{2+} en HClO_4 , 0.1N, con 0.1N MnO_4^- .

5	0.0567	1.25	0.750	<u>0.714</u> (0.735)
10	0.0300	1.52	0.752	<u>0.742</u> (0.761)
15	0.0025	2.60	0.754	<u>0.764</u> (0.781)

etc. como para la titulación en HCl , 0.1N.

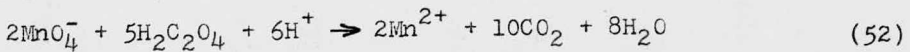
Antes de indicar los datos obtenidos experimentalmente, se explicarán las preparaciones de las sustancias :

Preparación de KMnO_4 , 0.1N.

Se pesan 3.2g de KMnO_4 , R.A. (Merck-México) en un vaso de precipitados limpio. Se adiciona 1 litro de agua, y se disuelve el permanganato. Se calienta hasta debajo del punto de ebullición durante 1 hora. Se cubre con un vidrio de reloj y se deja en reposo durante 24 horas. Se filtra por un vidrio fritado con vacío y se transfiere a una botella oscura de 1 litro. Se almacena en un lugar oscuro mientras no se usa.

Normalización de KMnO_4 con oxalato de sodio.

Se colocan 1.5g de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, R.A. (Técnica Química) en un vidrio de reloj y se seca en el horno durante 1 hora a 120°C . Se enfría en desecador. Se pesan 0.25-0.30g en un matraz Erlenmeyer y se adicionan 100ml de 1.5N ácido sulfúrico (20ml H_2SO_4 en 400 ml H_2O). Se calienta hasta 80°C - 90°C y se titula con la solución de permanganato (35-45ml). La temperatura final debe ser mayor de 60°C (si no, se calienta de nuevo). La titulación se repite dos veces y se toma el promedio para calcular la normalidad del permanganato.

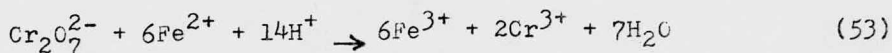


Preparación y normalización de sulfato ferroso amónico.

(sal de Mohr), 0.5N.

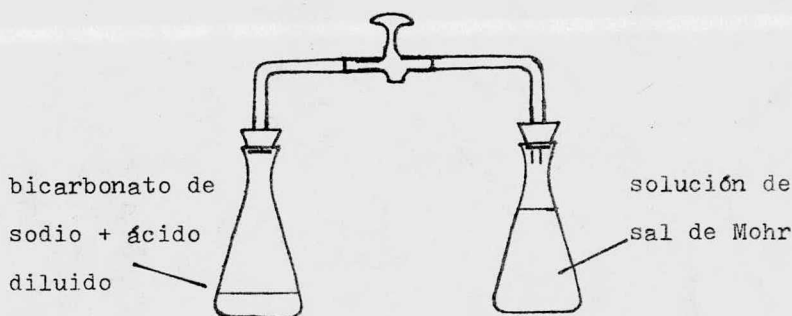
Pesar 100g de sulfato de hierro y amonio ($\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) R.Q. (Carlo Erba), en un vaso de 1 litro. Añadir 300ml de H_2O destilada y hervida y disolver. Transferir a un matraz volumétrico de 500ml y agregar agua destilada y hervida. Mezclar bien y transferir a una botella de 500ml.

Secar 4g de dicromato de potasio, $K_2Cr_2O_7$, R.A. (Técnica Química) durante 1 hora a $100^{\circ}C$. Enfriar y pesar 1g en un vaso de precipitado de 400 ml. Añadir 100 ml de agua destilada y agitar hasta disolver. Añadir 50 ml de H_2SO_4 , 1:1. Enfriar y añadir 50 ml de agua y un agitador magnético. Colocar electrodos y ajustar el potenciómetro de acuerdo con la instrucción. Llenar una bureta de 50 ml con la solución de sulfato ferroso amónico. Titular y determinar su normalidad como el promedio de tres resultados.



Como esta solución se oxigena muy fácilmente, se almacena en atmósfera inerte, que se realiza de la siguiente manera:

En un matríz Erlenmeyer se coloca bicarbonato de sodio y se le agrega ácido diluido. Se tapa con un tapón, que tiene un tubo de vidrio cuyo otro lado sumerge en la botella arriba de la solución de sulfato ferroso amónico (fig.5).



(fig.5)

Los ácidos se preparan de acuerdo con los cálculos estequiométricos a partir de los ácidos concentrados, y se normalizan con carbonato de sodio, previamente secado, usando rojo de metilo como indicador.

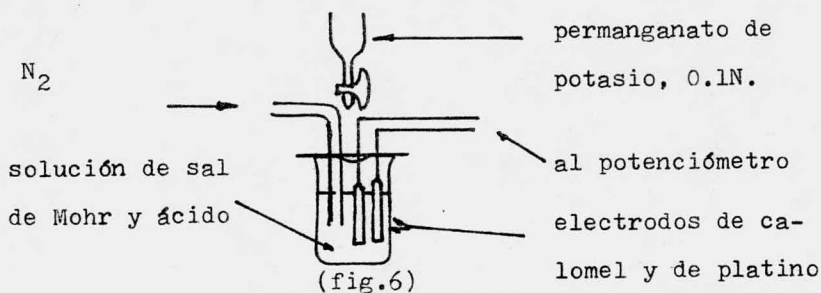
Los ácidos usados son: HCl, R.A. (Baker)
 H_2SO_4 , R.A. (Baker)
 $HClO_4$, R.A. (Merck-México)

El carbonato de sodio era Na_2CO_3 , R.A. de Técnica Química.

Se usó un potenciómetro Sargent-welch. Para obtener una escala de 0 a 1400 mV, el electrodo positivo se conectó a la entrada de referencia y el conmutador se coloca en STANDBY. El control Intercept se ajusta hasta la aguja indica 0. El conmutador se cambia a mV y el potenciómetro indicará el potencial desarrollado en los electrodos.

Al titular la solución ferrosa con permanganato se burbujea gas de nitrógeno por la solución para evitar la oxidación de Fe(II) por oxígeno del aire.

Los datos experimentales son los promedios de por lo menos cinco duplicados. Las tablas 14-18 indican las lecturas en mV + 242 mV (que es el potencial del electrodo de calomel).



Colocación para la titulación potenciométrica de Fe(II) con MnO_4^- .

Titulación de 25 ml 0.1N Fe^{2+} con 0.1N MnO_4^- .

ml MnO_4^- agregado	4N H_2SO_4	3N H_2SO_4	2N H_2SO_4	1N H_2SO_4
0	532	522	522	502
5	602	629	627	622
10	647	653	652	652
15	457	674	672	672
20	699	700	697	696
21	705	706	702	702
22	711	712	712	710
23	722	726	720	718
24	736	740	732	732
24.5	747	752	744	744
24.6	750	762	749	749
24.7	756	769	754	752
24.8	762	777	759	757
24.9	779	832	776	770
25	887	1197	792	785
25.1	1117	1252	882	1067
25.2	1232	1272	1232	1202
25.3	1262	1282	1257	1217
25.4	1277	1290	1279	1252
25.5	1287	1297	1285	1257
26	1314	1307	1291	1267
27	1325	1325	1312	1290
28	1336	1335	1322	1300
29	1349	1344	1332	1302
30	1350	1349	1347	1306

table 14.

Titulación de 25 ml 0.1N Fe^{2+} con 0.1N MnO_4^- .

ml MnO_4^- agregado	0.1N H_2SO_4	0.01N H_2SO_4	10^{-3} N H_2SO_4	10^{-4} N H_2SO_4
0	504	532	510	507
5	614	567	574	577
10	639	584	603	592
15	652	607	608	607
20	668	629	627	622
22.5	684	655	647	642
24	707	679	672	676
24.5	725	692	687	689
24.6	732	699	692	695
24.7	739	707	697	703
24.8	759	717	707	718
24.9	797	724	717	732
25	1019	742	754	772
25.1	1052	982	762	795
25.2	1062	1012	1007	1052
25.3	1072	1052	1052	1072
25.4	1082	1072	1062	1087
26	1097	1126	1112	1094
27	1107	1141	1125	1112
28	1122	1158	1147	1135

tabla 15.

Titulación de 25 ml 0.1N Fe^{2+} con 0.1N MnO_4^-

ml MnO_4^- agregado	2N HClO_4	1.5N HClO_4	1N HClO_4
0	522	547	562
5	647	677	677
10	675	707	702
15	697	728	722
20	723	749	747
21	729	757	755
22	737	767	762
23	747	777	772
24	752	790	787
24.5	770	802	795
24.6	778	807	800
24.7	784	817	810
24.8	795	837	820
24.9	815	932	847
25	844	1222	917
25.1	1130	1246	1235
25.2	1254	1252	1252
25.3	1270	1272	1267
25.4	1284	1284	1277
26	1296	1290	1280
27	1310	1299	1282
28	1322	1316	1300
29	1329	1326	1309
30	1332	1330	1321320

tabla 15.

Titulación de 25 ml 0.1N Fe^{2+} con 0.1N MnO_4^- .

ml MnO_4^- agregado	10^{-1}N HClO_4	10^{-2}N HClO_4	10^{-3}N HClO_4	10^{-4}N HClO_4
0	532	527	517	523
5	622	572	559	568
10	646	588	582	586
15	659	606	602	598
20	674	632	627	627
22.5	691	652	647	648
24.5	722	692	687	682
24.6	725	700	694	690
24.7	729	707	703	699
24.75	732	710	707	705
24.8	735	715	713	712
24.9	752	732	729	727
24.95	762	742	739	737
25	772	777	762	760
25.05	780	847	792	952
25.1	788	992	992	1022
25.2	1022	1047	1052	1062
25.25	1066	1067	1072	1075
25.5	1082	1090	1096	1087
27.5	1134	1117	1124	1117
30	1144	1134	1137	1137

Titulación de 25 ml 0.1N Fe^{2+} con 0.1N MnO_4^- .

ml MnO_4^- agregado	0.1N HCl	0.01N HCl	10^{-3} N HCl	10^{-4} N HCl
0	522	512	497	485
5	619	567	567	567
10	637	590	585	583
15	657	609	605	602
20	673	635	629	629
22.5	700	658	650	652
24.5	732	692	702	707
24.75	758	1022	757	1072
24.9	788	1062	1062	1092
25	997	1072	1081	1102
25.1	1041	1082	1094	1110
25.5	1068	1092	1110	1117
27.5	1112	1122	1137	1139
30	1122	1127	1142	1144

tabla 18.


Capítulo IV.

Curvas teóricas y experimentales.

En seguida se muestran las curvas obtenidas experimentalmente así como las calculadas. En los cálculos, donde se consideran diferentes reacciones, se indican los potenciales con diferentes símbolos, que son :

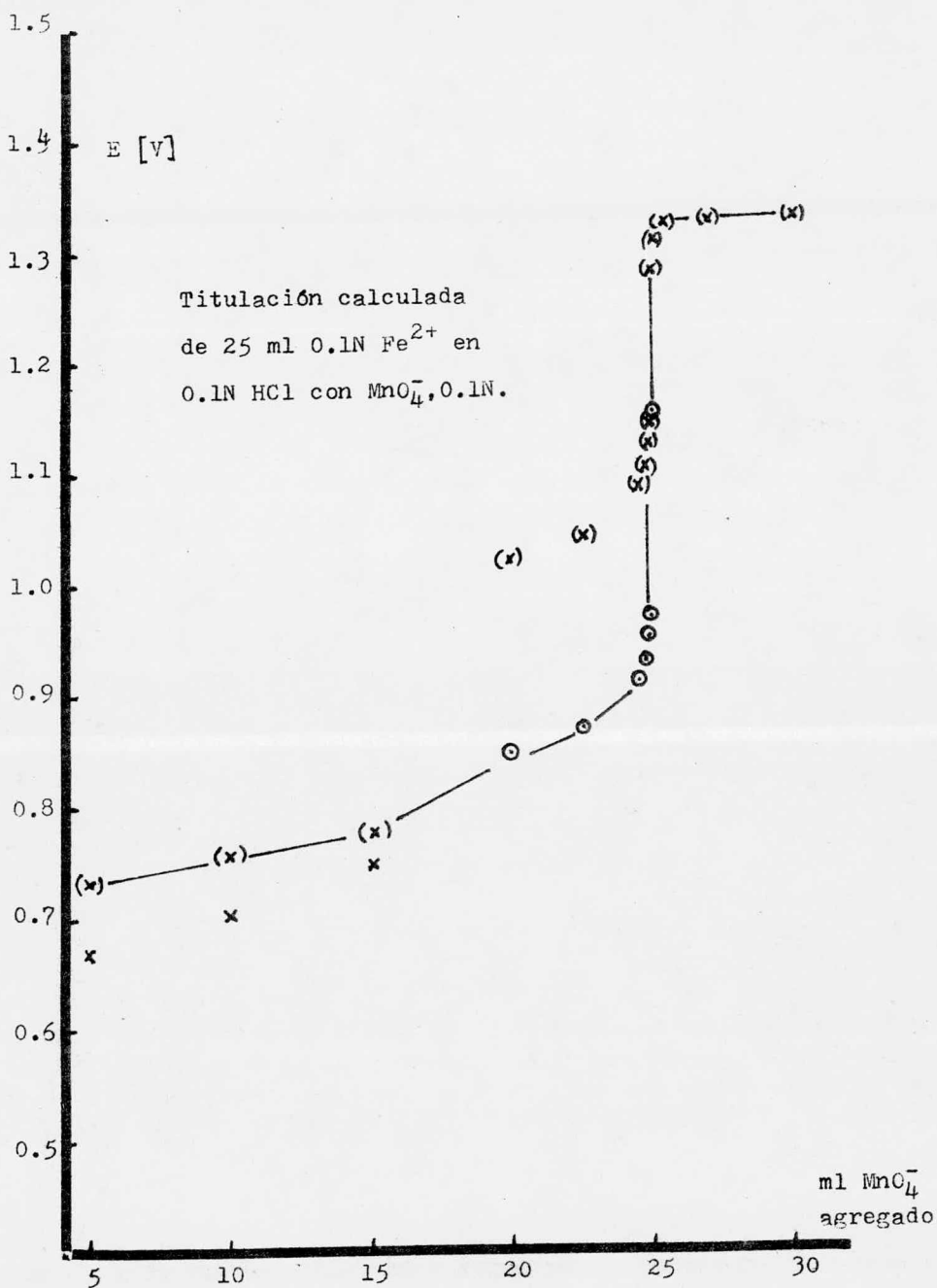
- x para cálculos según Rieman et al.(ref.11)
- (x) para cálculos según Pourbaix (ref. 9)
- ⊙ para cálculos, donde se considera formación de FeOH^{2+}
(también por fórmulas de Pourbaix, ref.9).

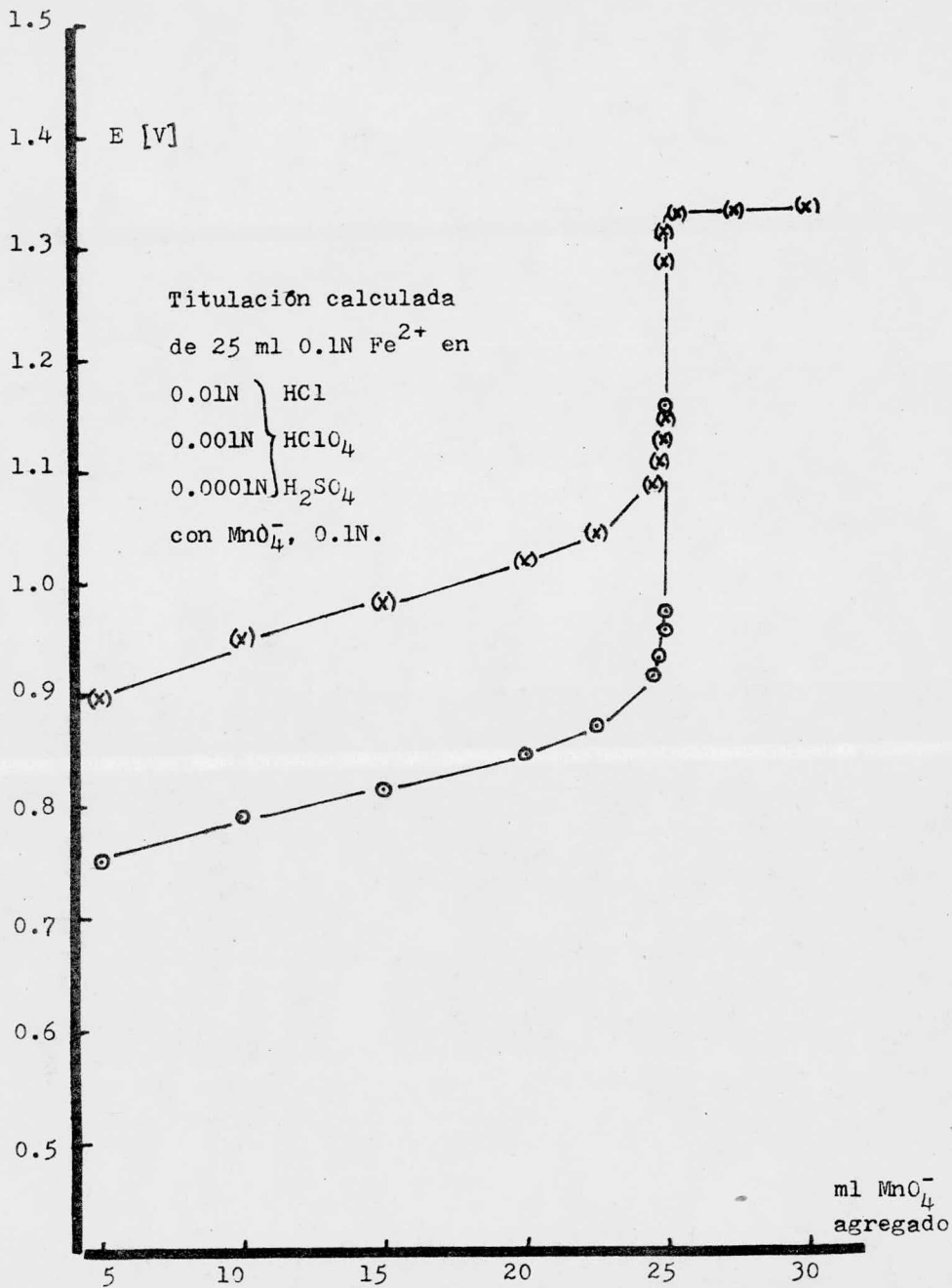
Para mostrar, si una curva es simétrica o no, se usan dos caminos diferentes para encontrar el punto de inflexión y el punto de equivalencia.

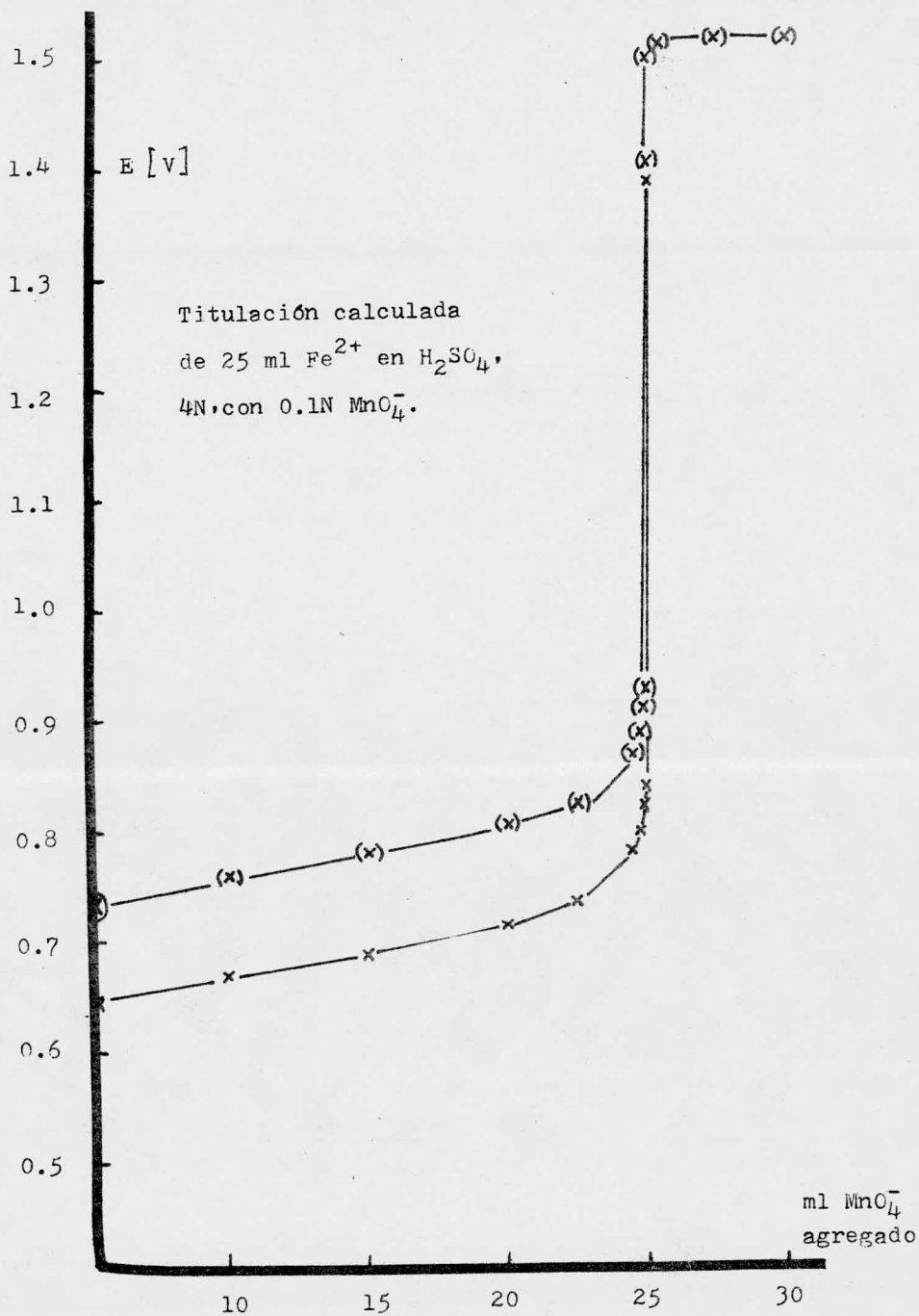
En el primer caso se escoge el punto medio, donde hay un cambio muy grande en potencial (a 25 ml de titulante agregado). Este es el método de la semialtura para determinar el punto de inflexión, y el potencial obtenido es indicado en las curvas con el signo: .

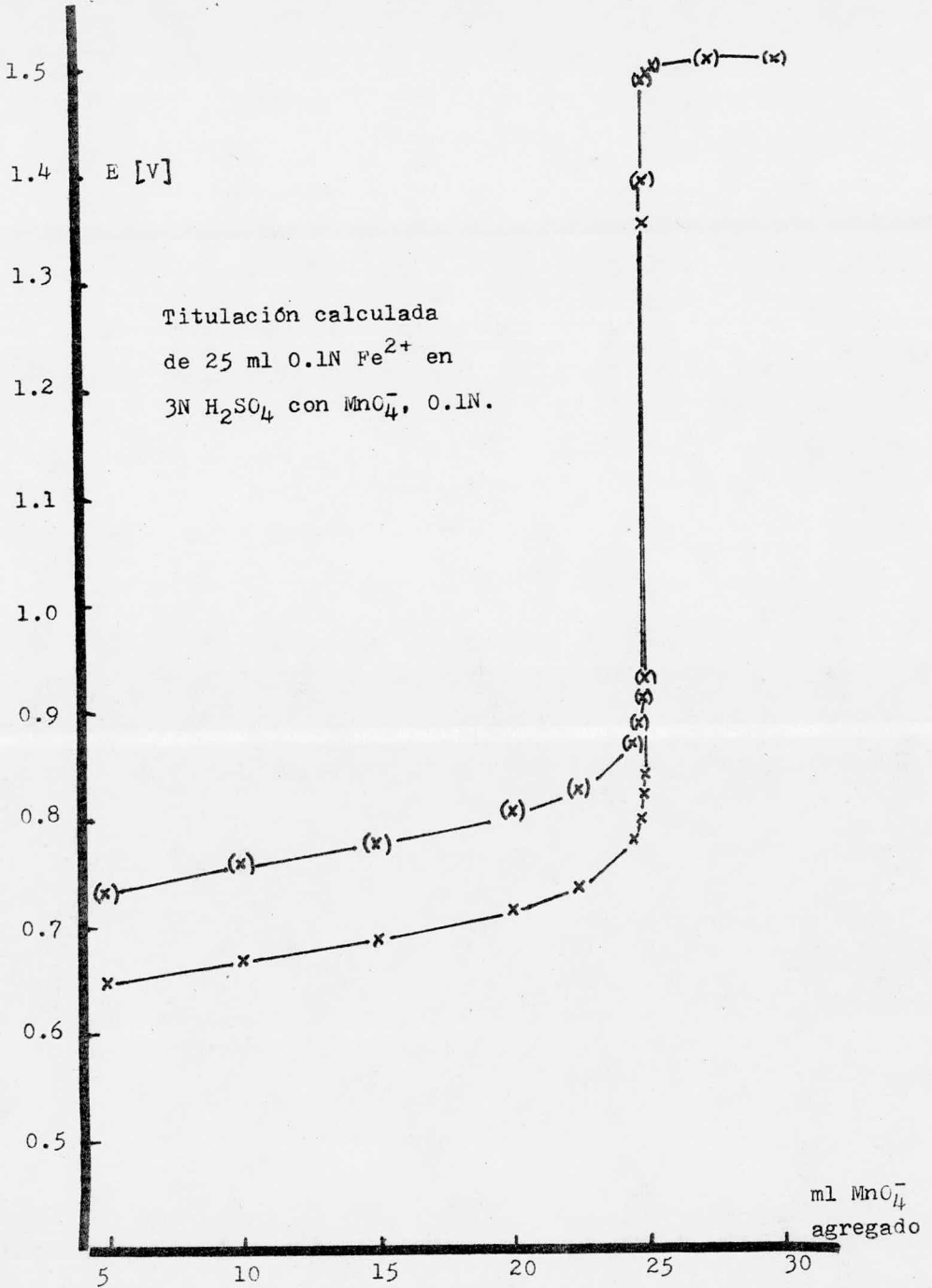
El otro método se basa en el acomodo de un círculo en la curvatura antes y después del punto de equivalencia. Se traza una recta entre los centros de los círculos, y donde hay intersección con la curva de titulación se encuentra el punto de equivalencia.

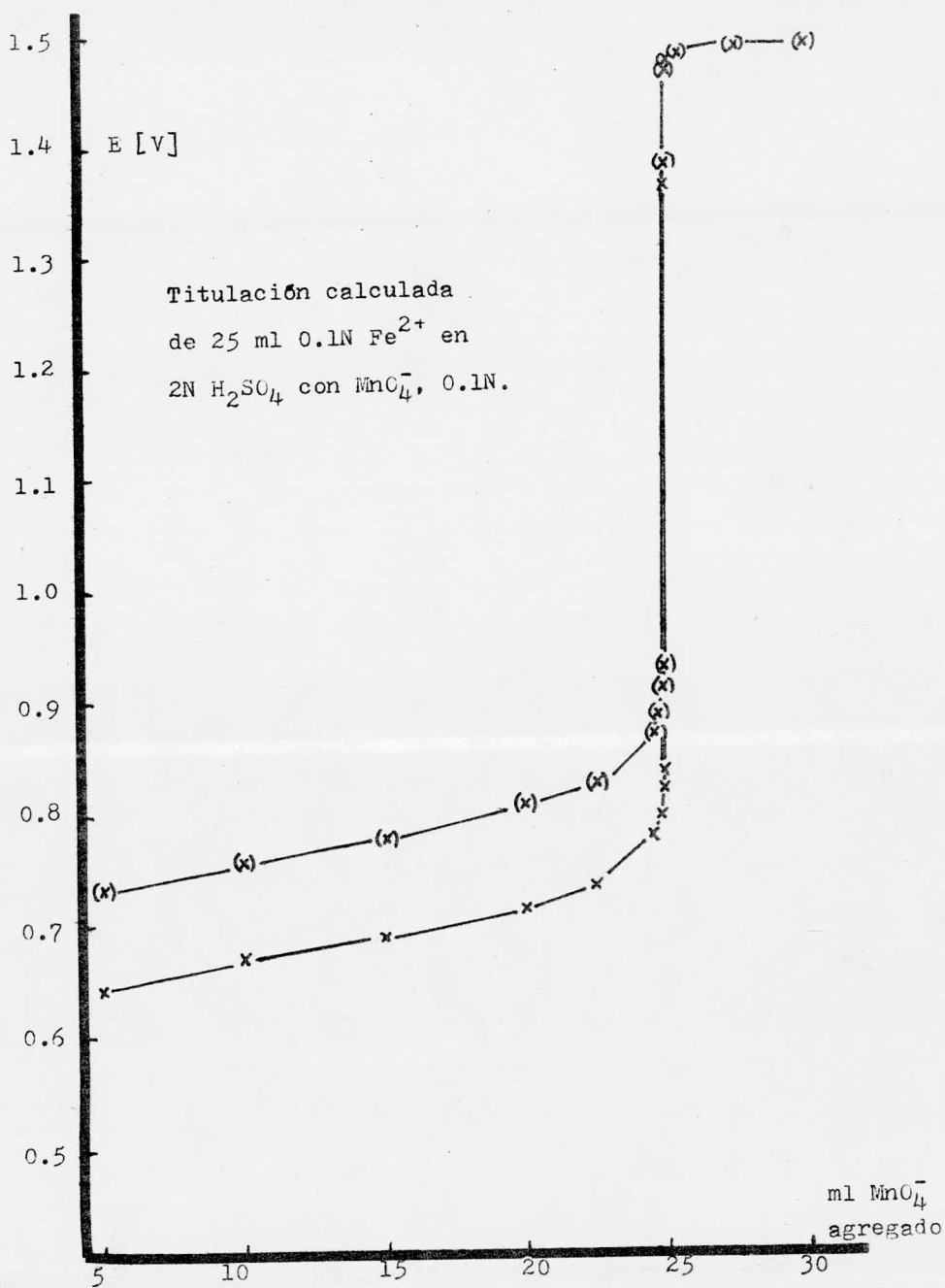
Si los dos puntos obtenidos coinciden se tiene una curva simétrica. Eso quiere decir, que el número de electrones involucrado antes del punto de equivalencia es el mismo que el número involucrado después del punto de equivalencia.

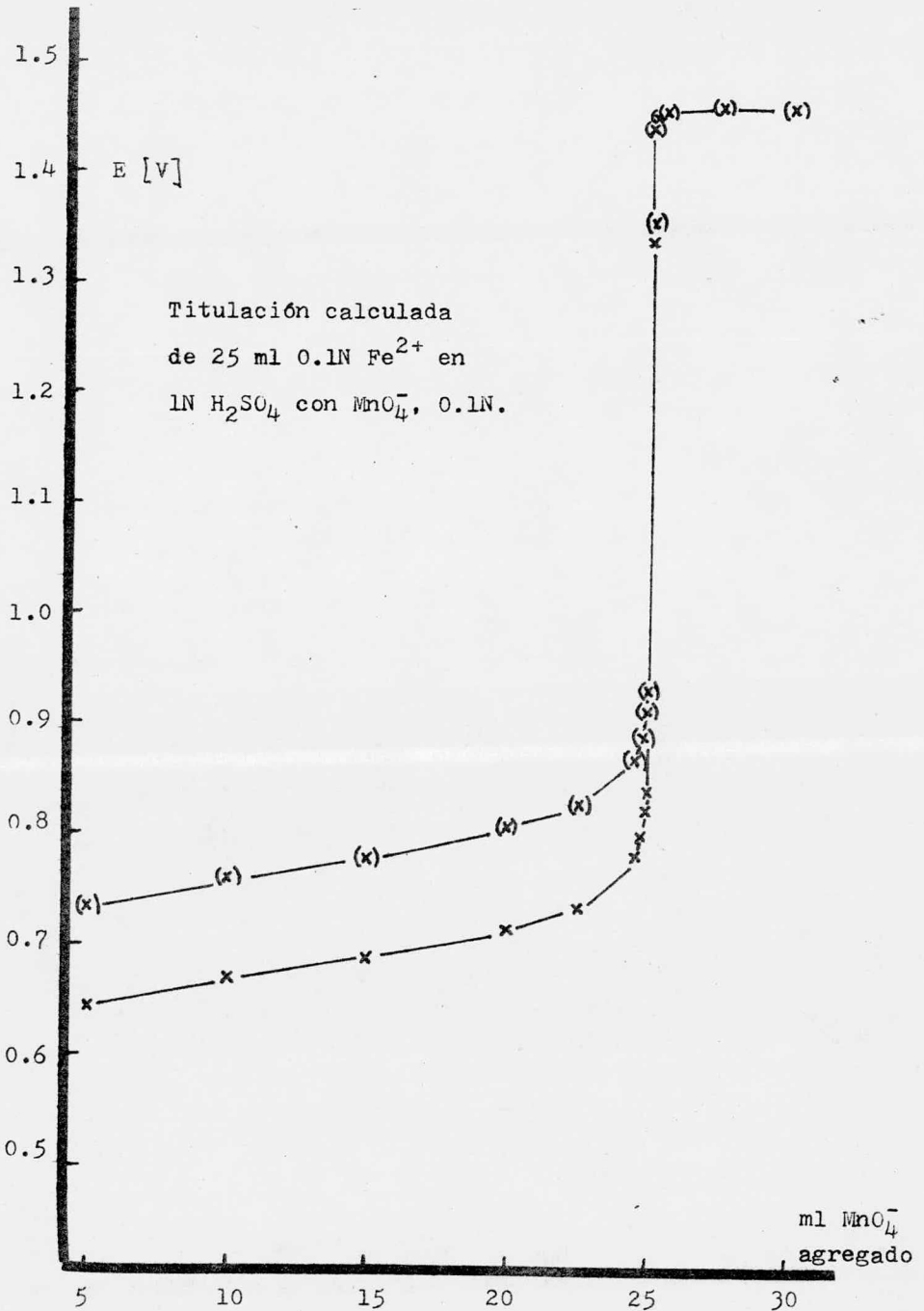


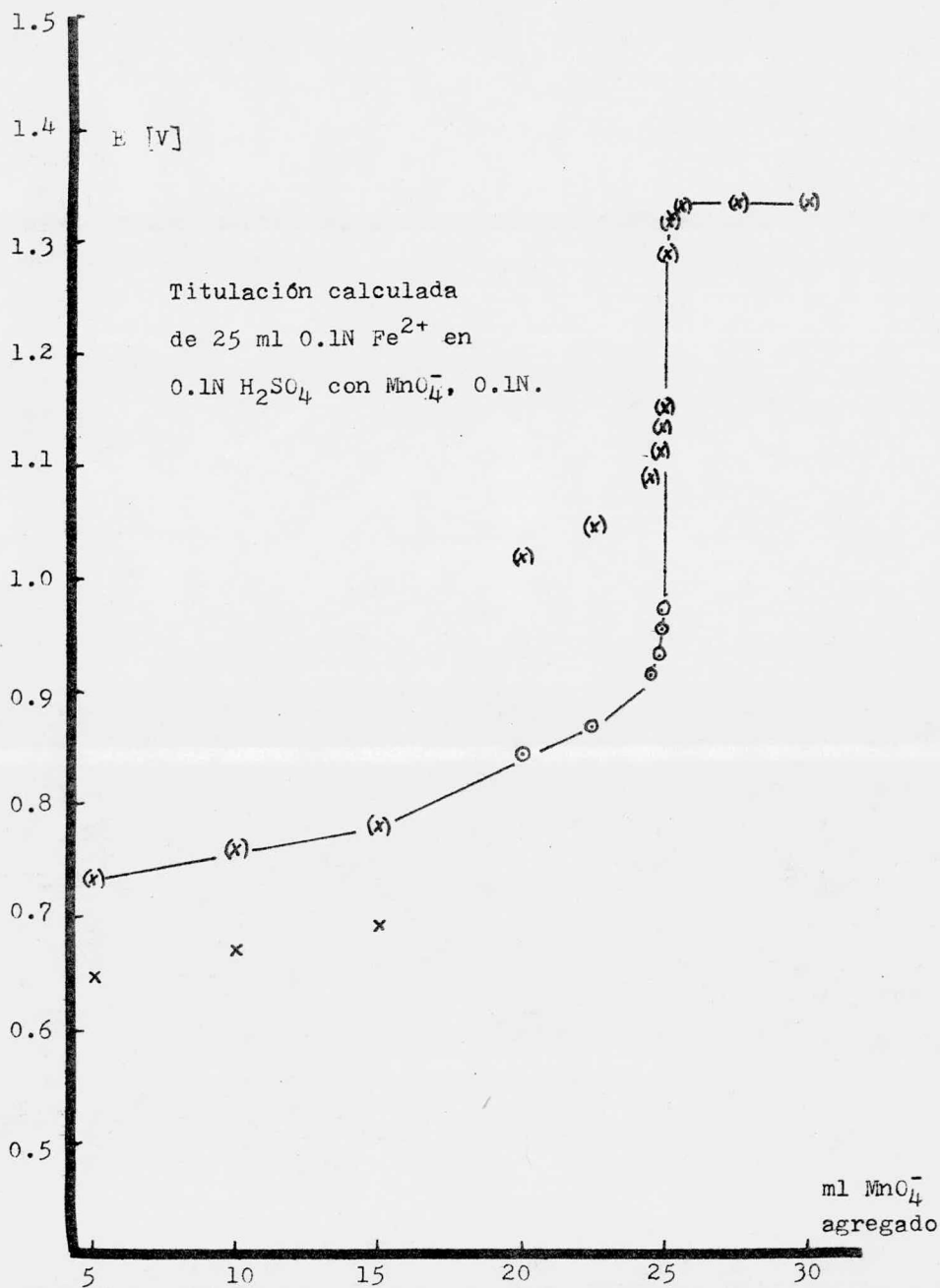


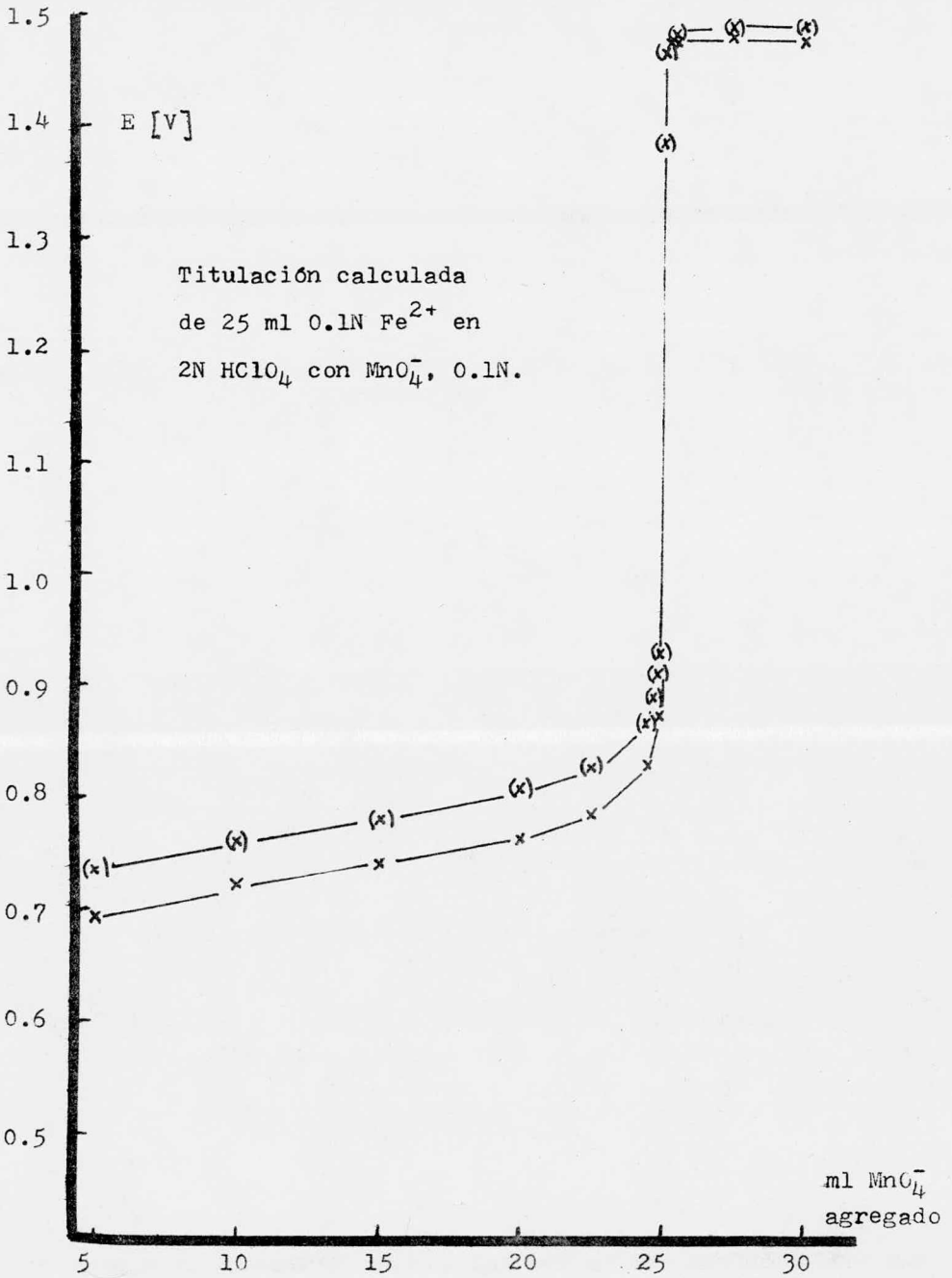


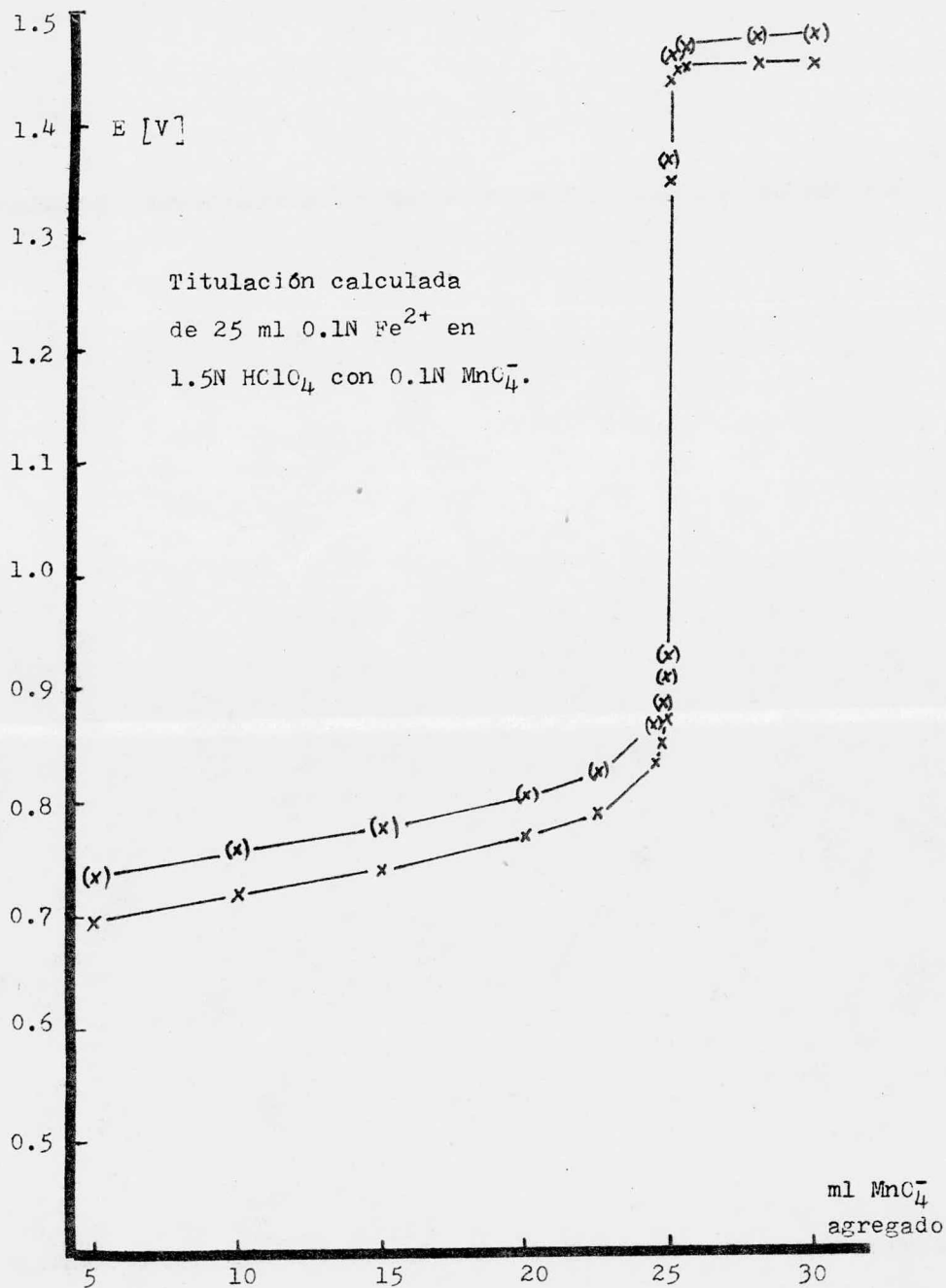


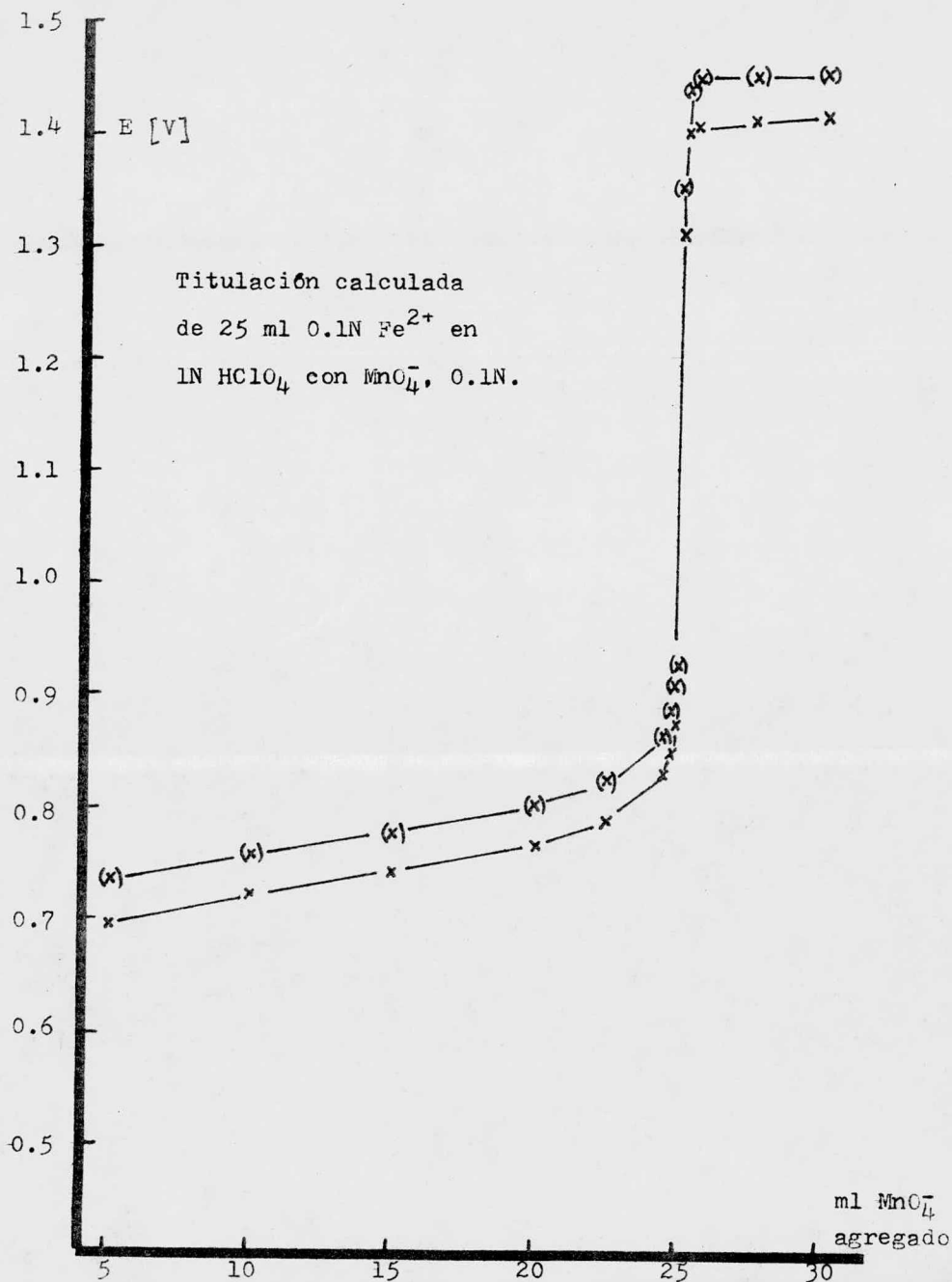


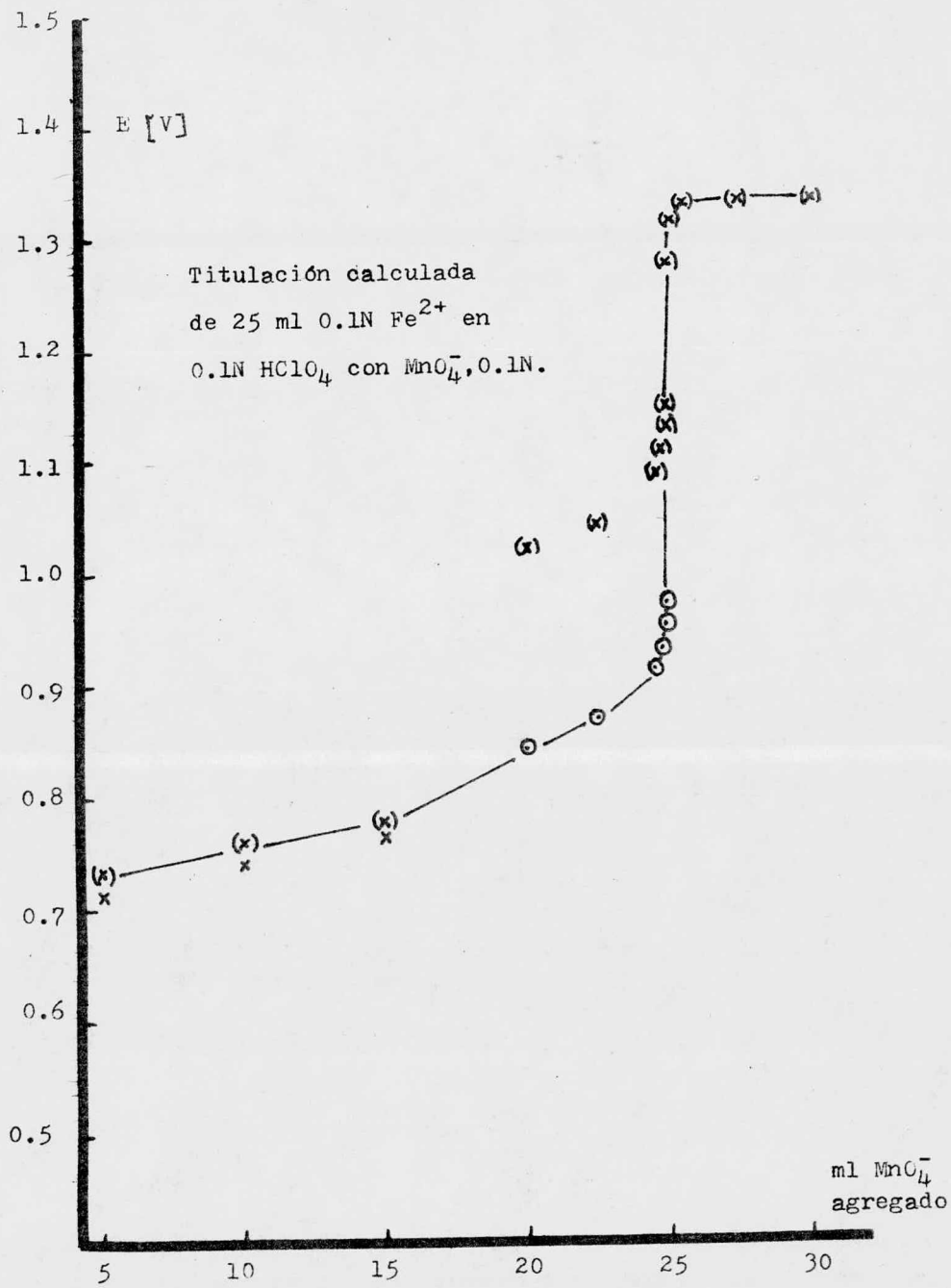


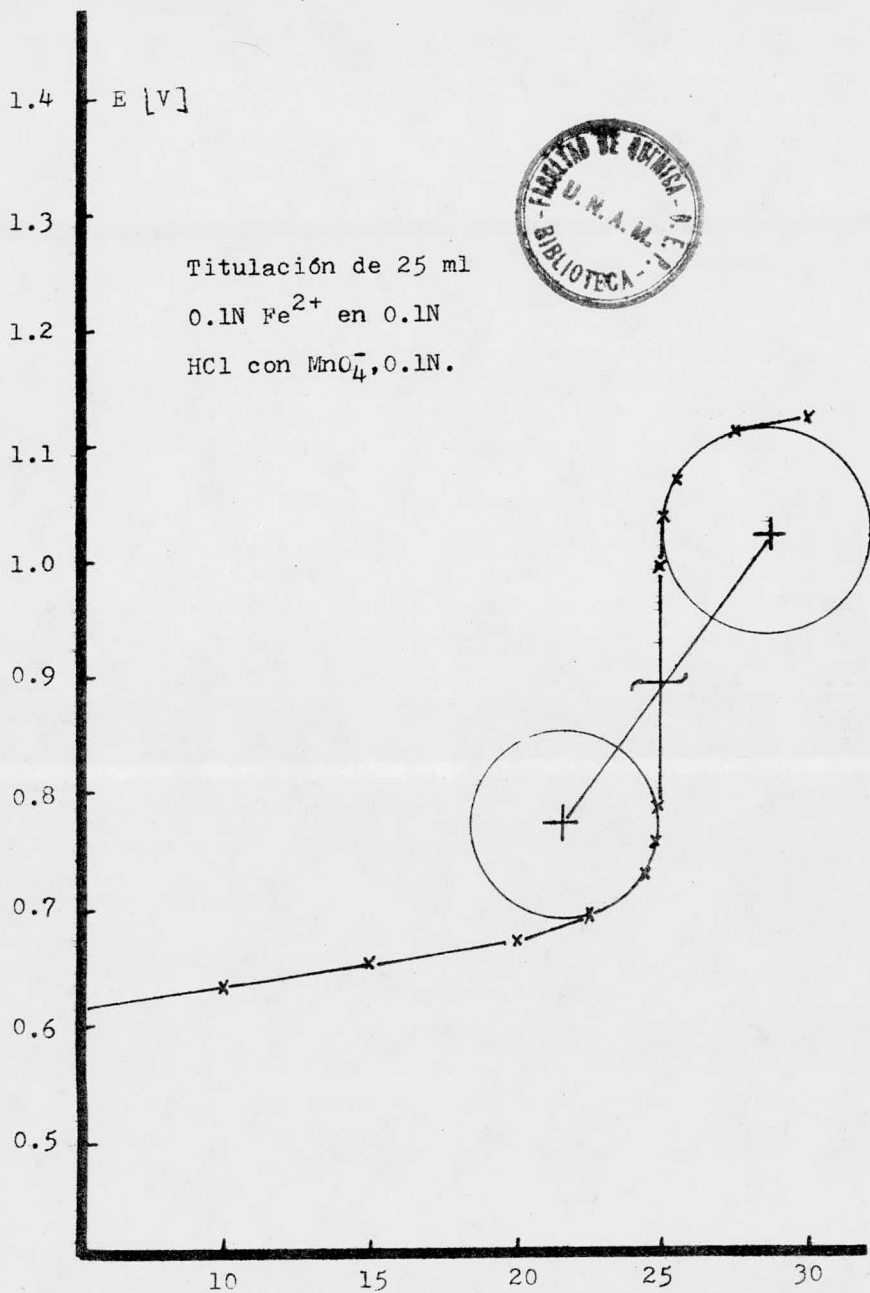


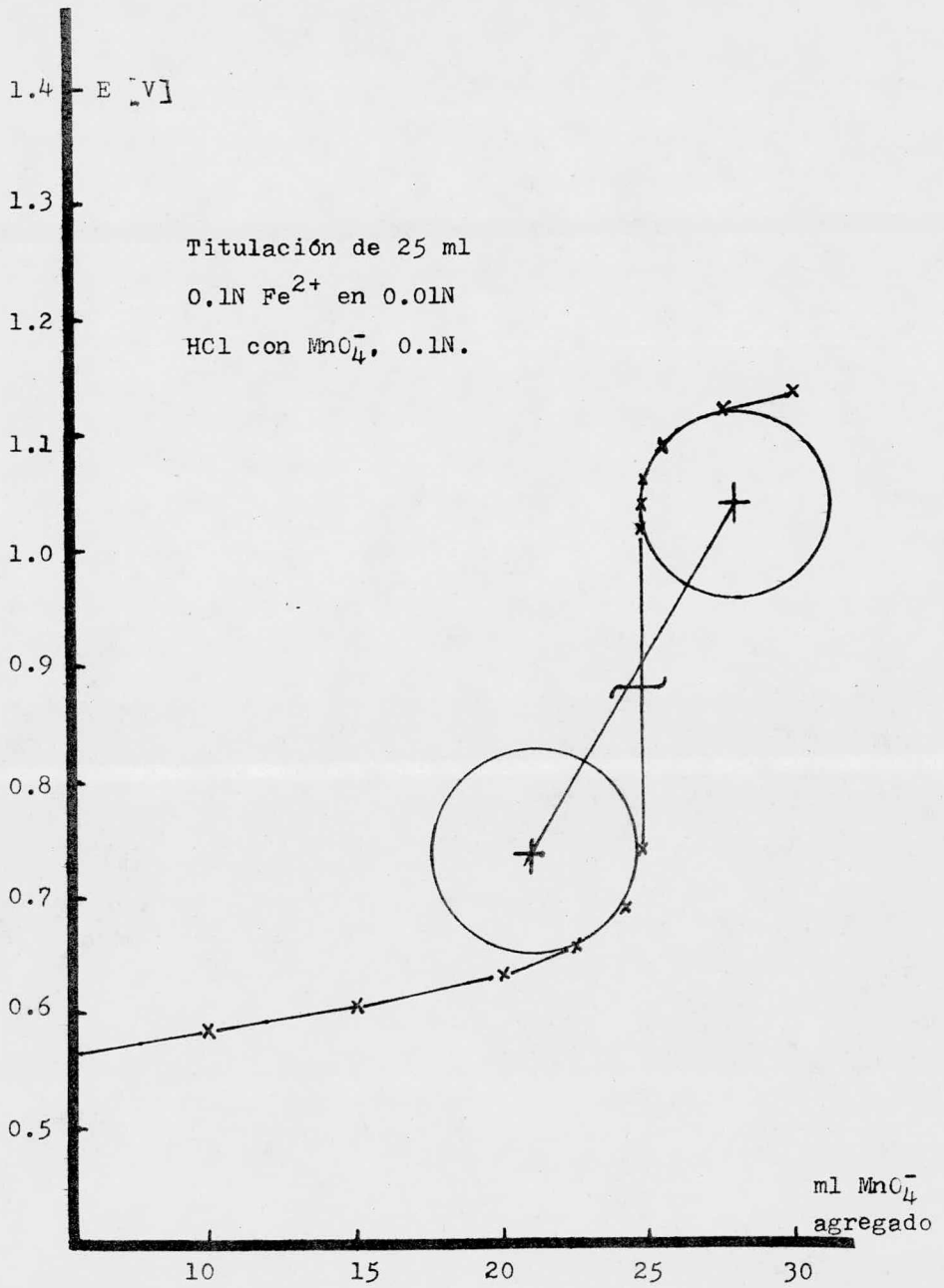


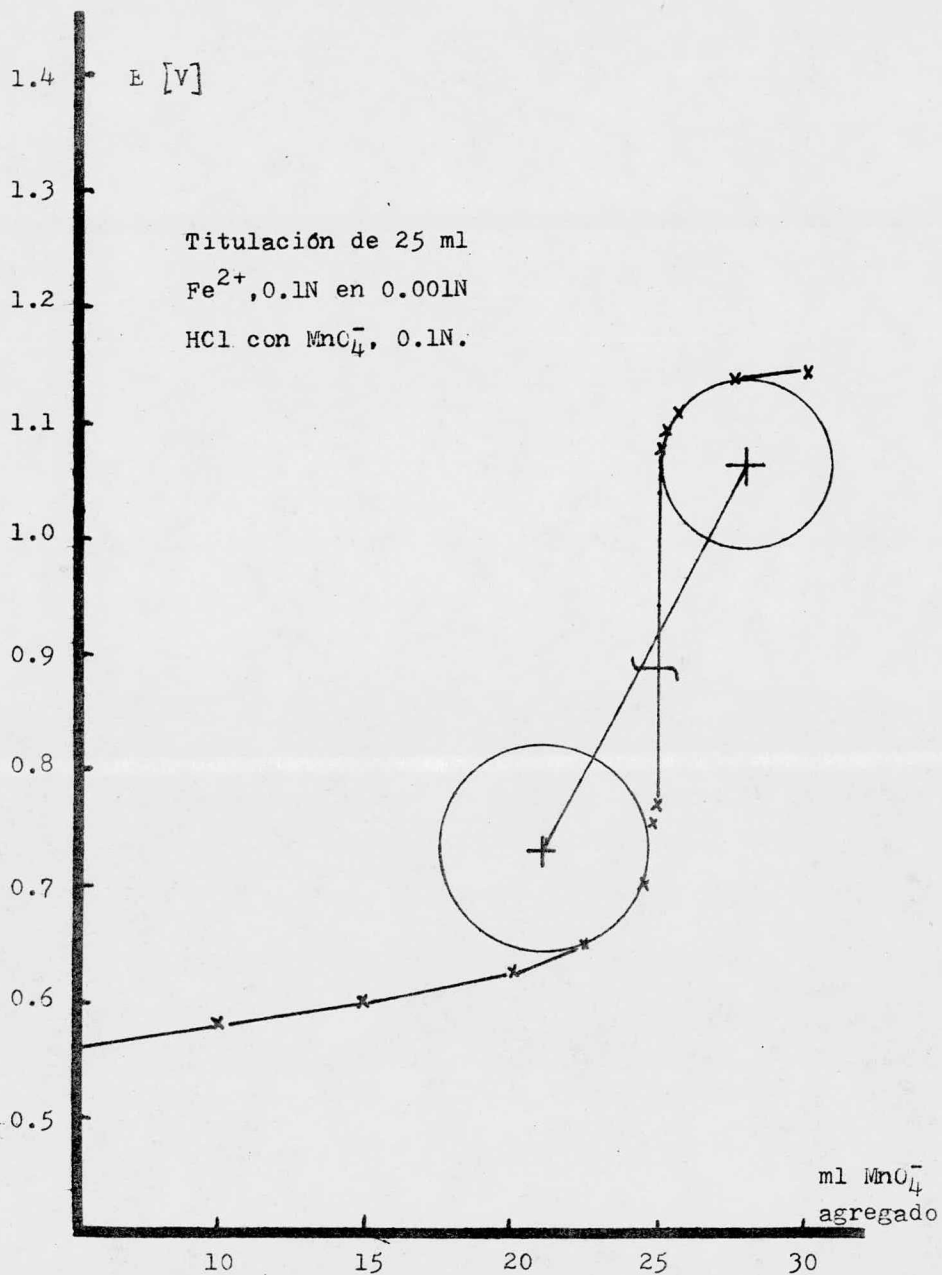


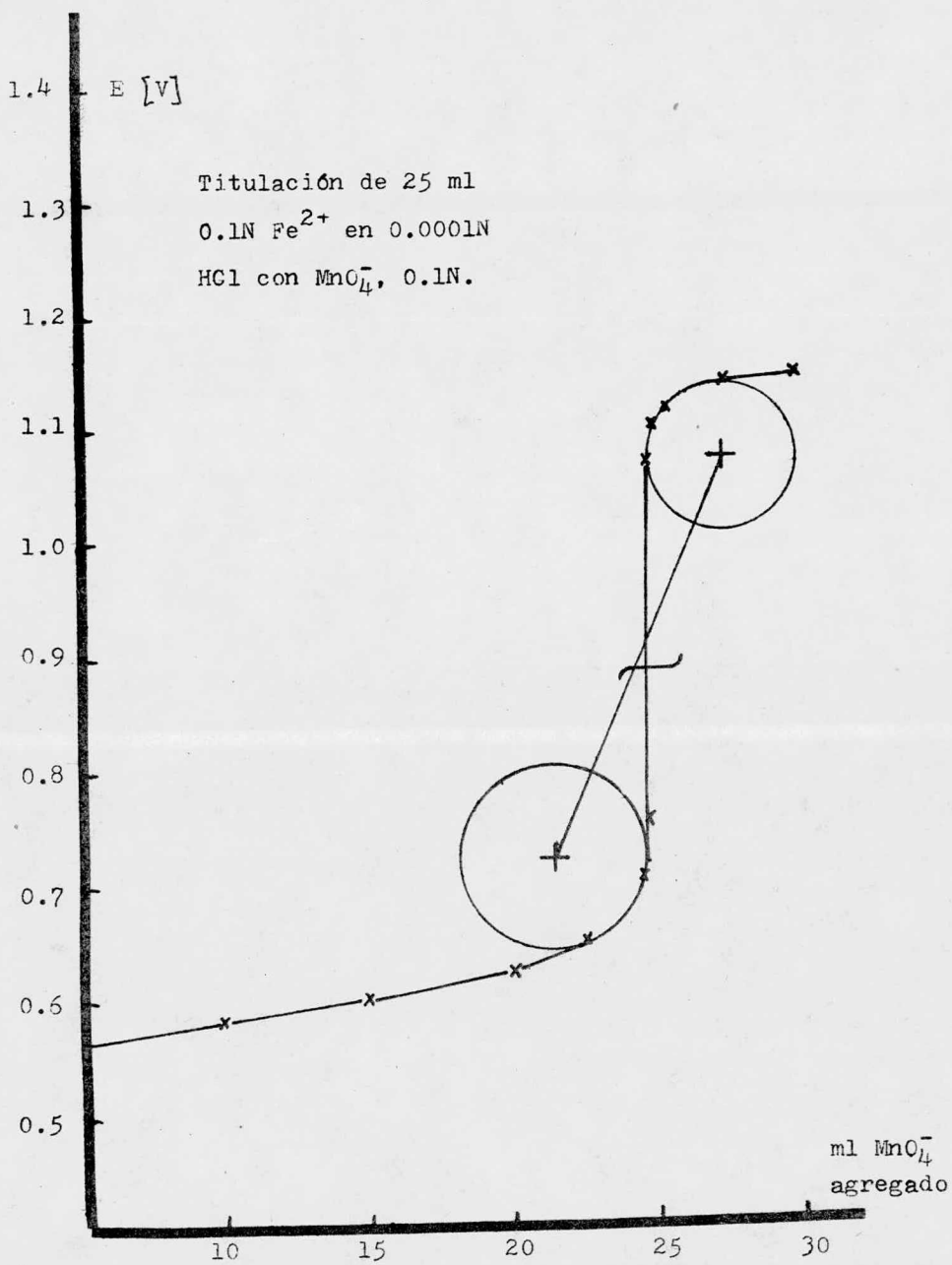


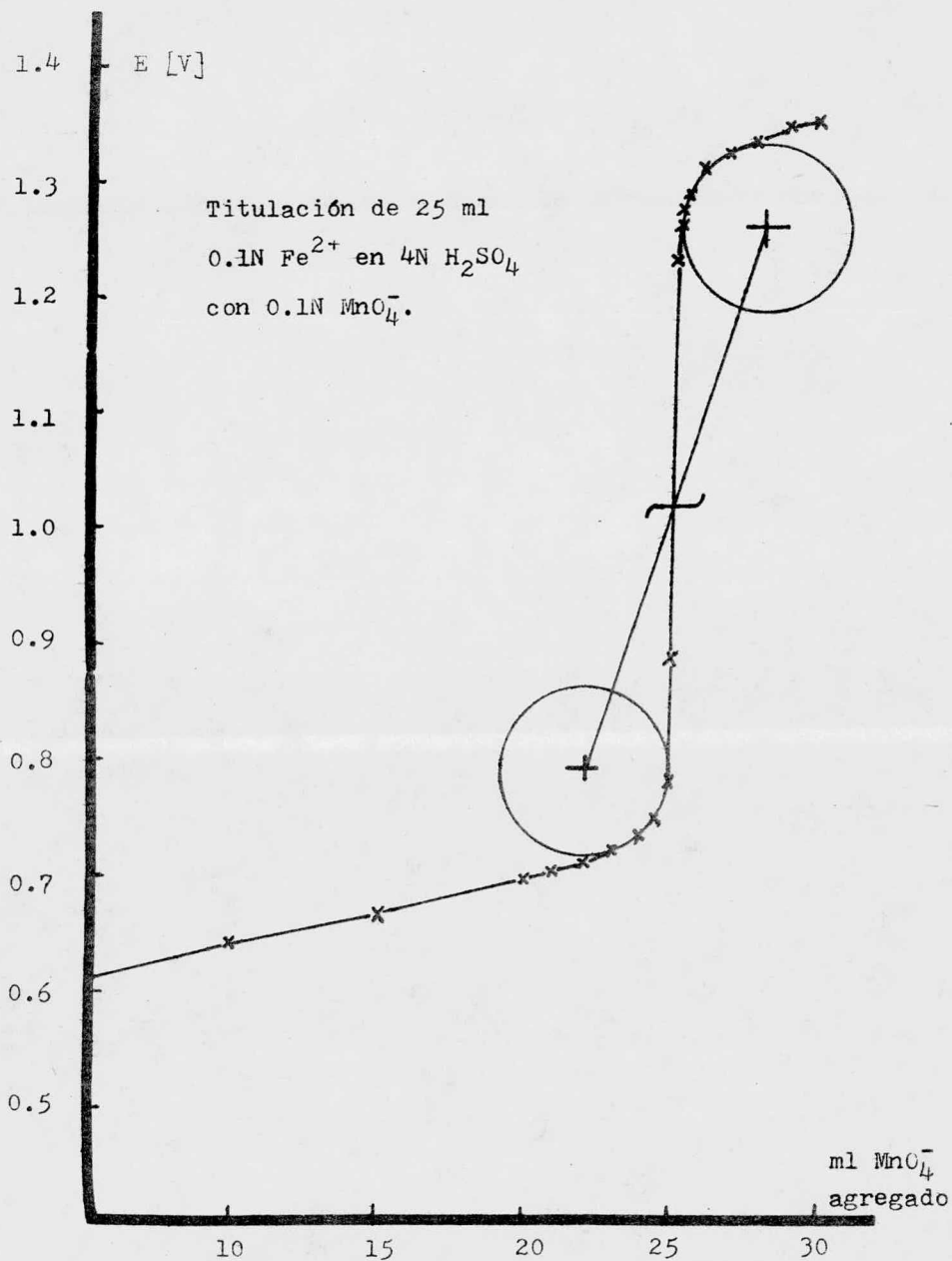


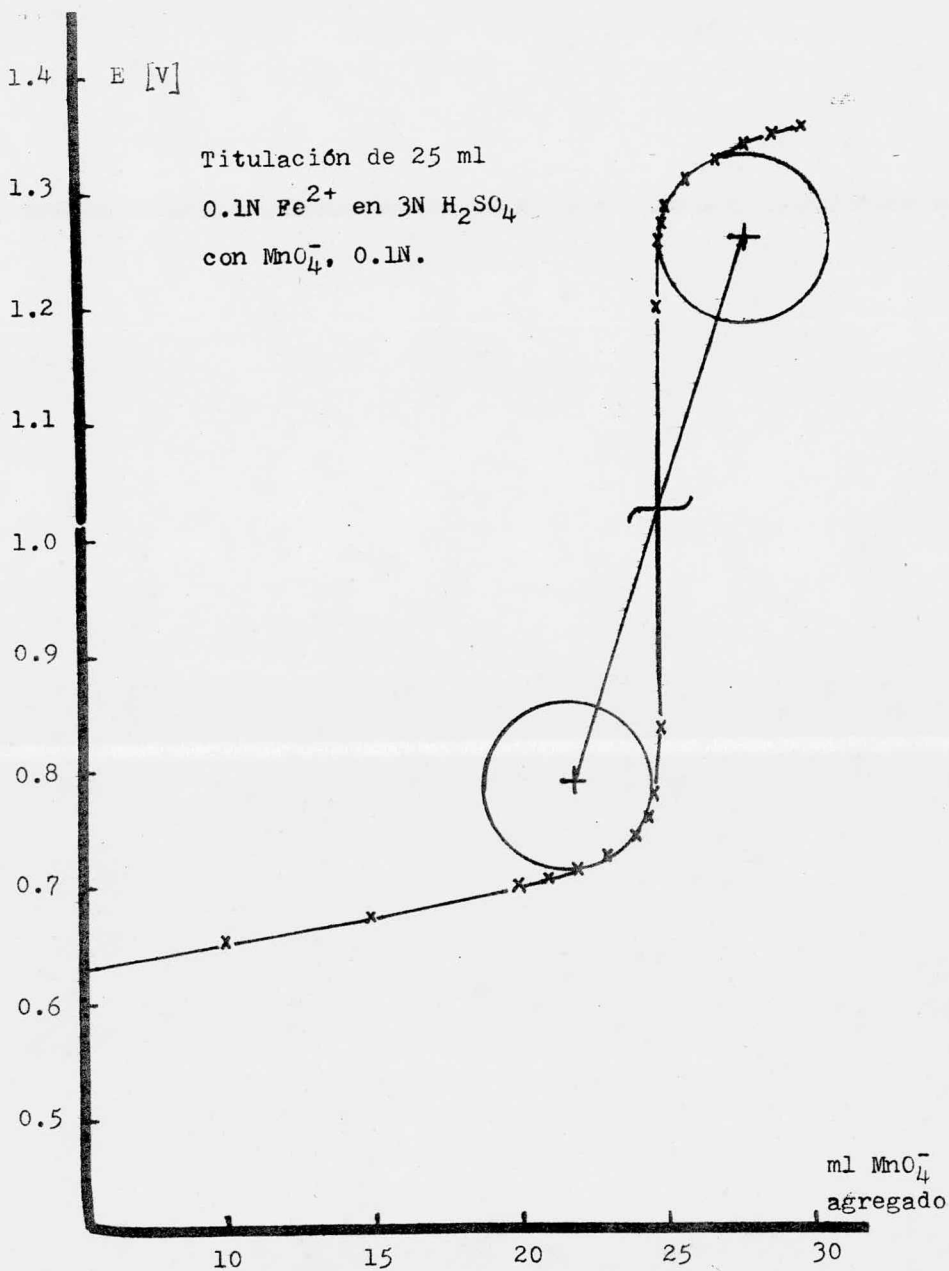


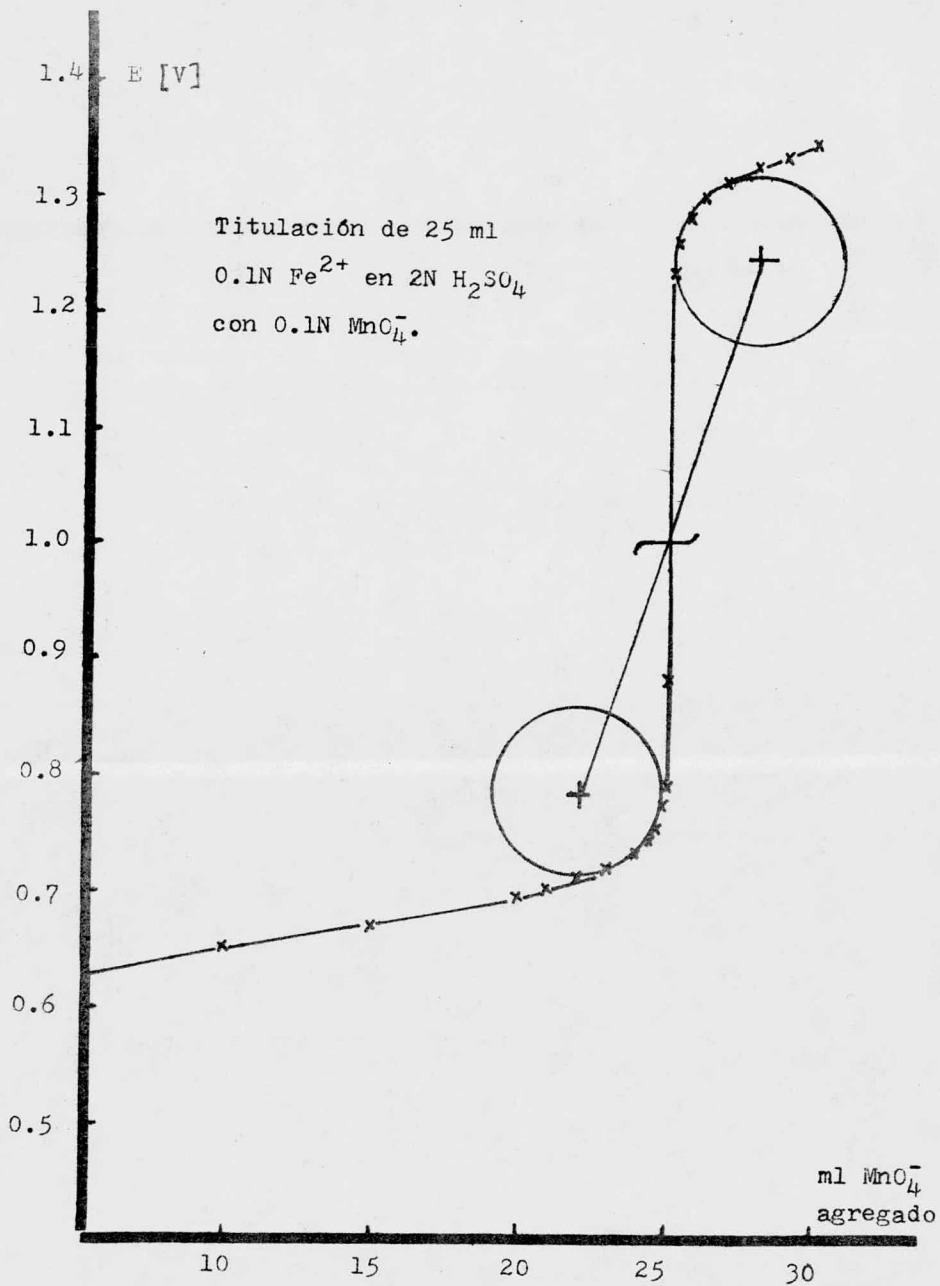


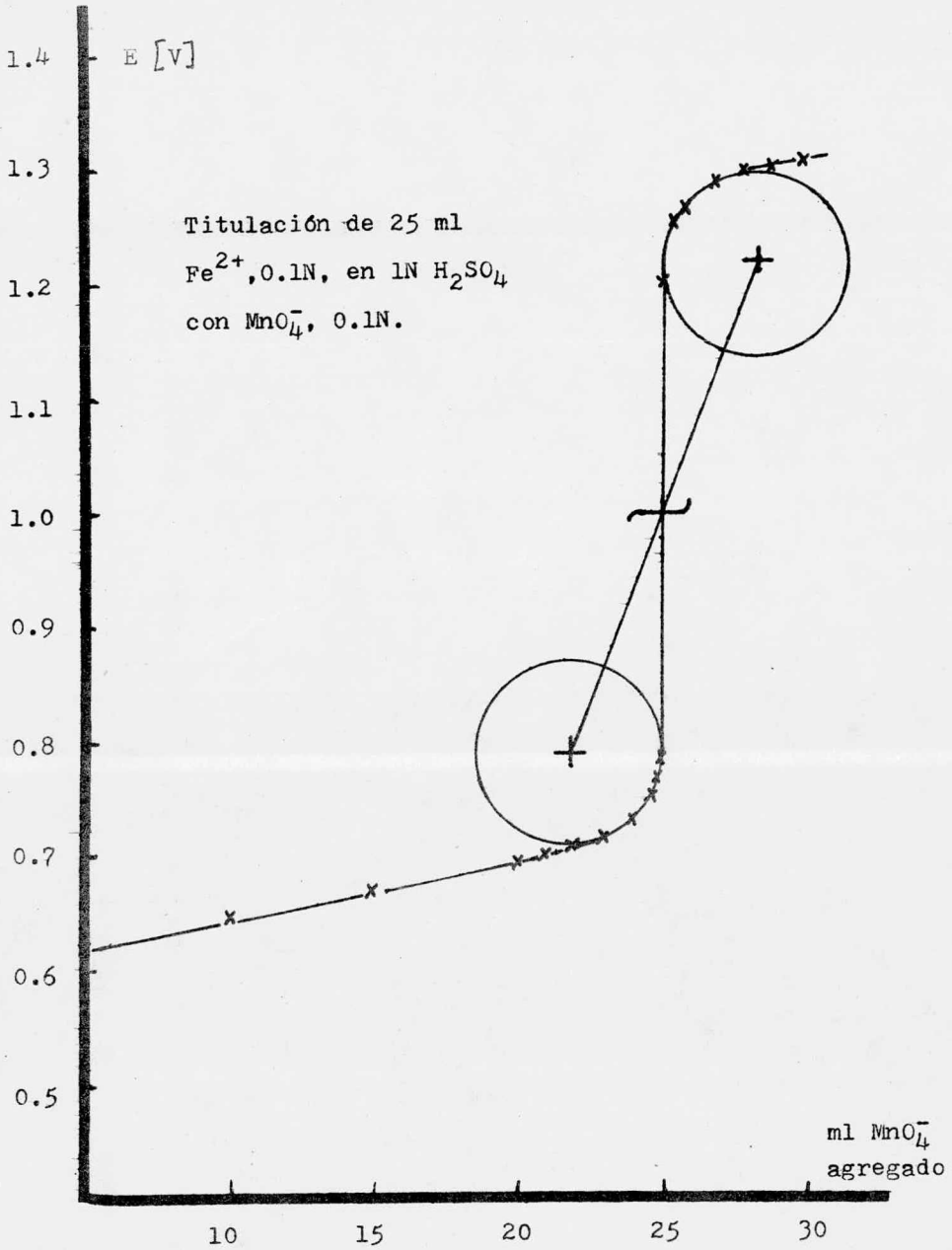


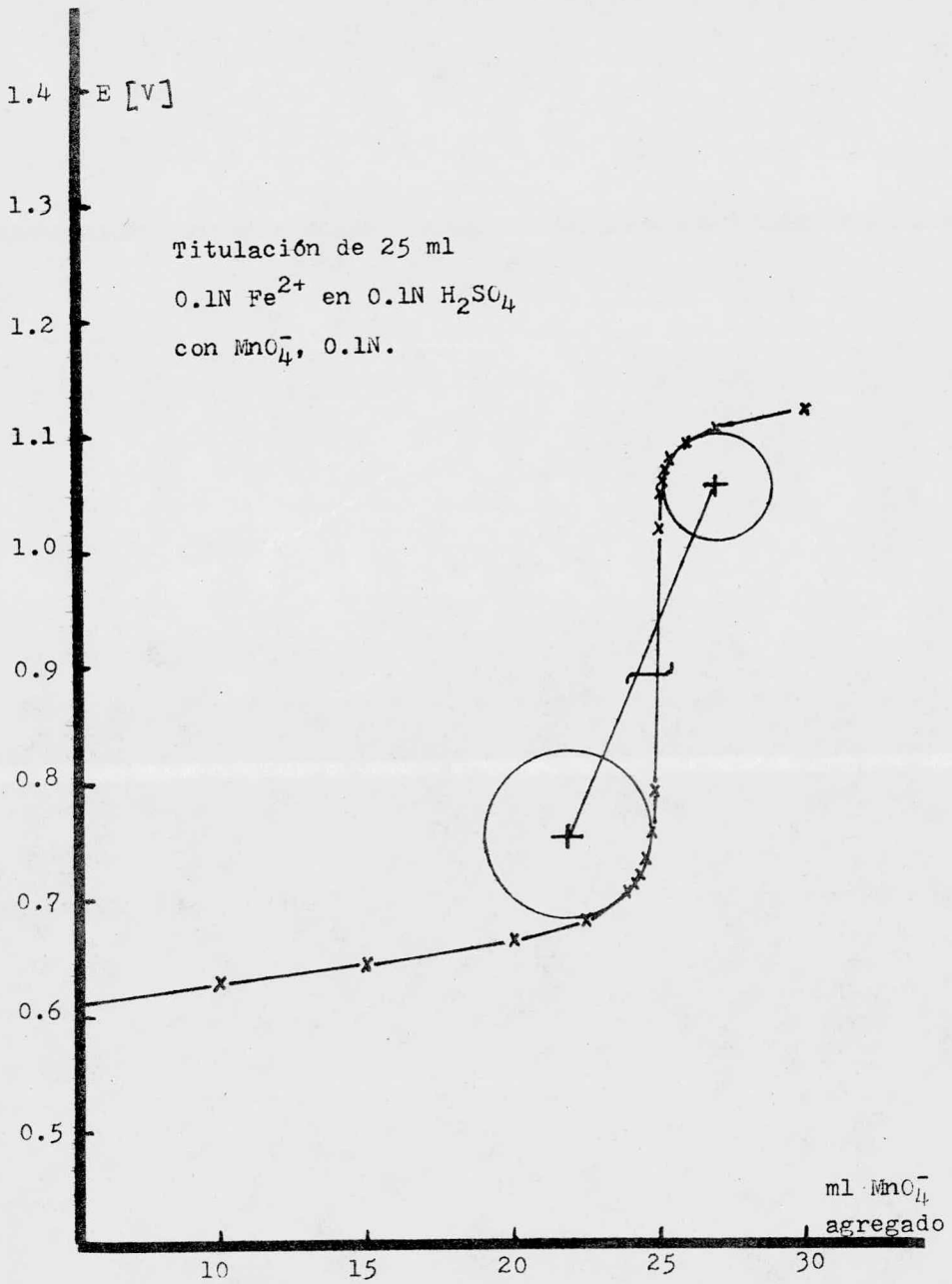


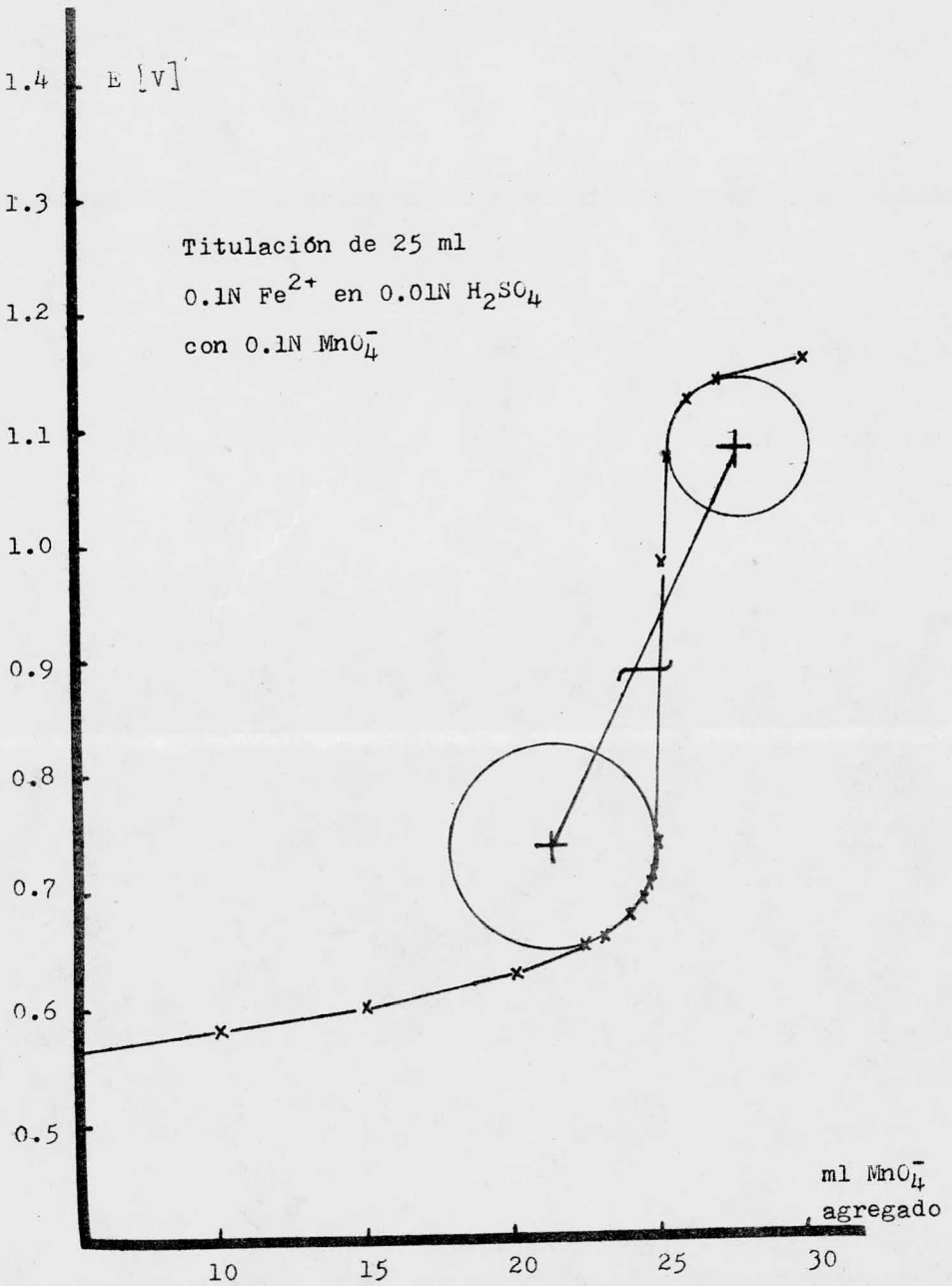


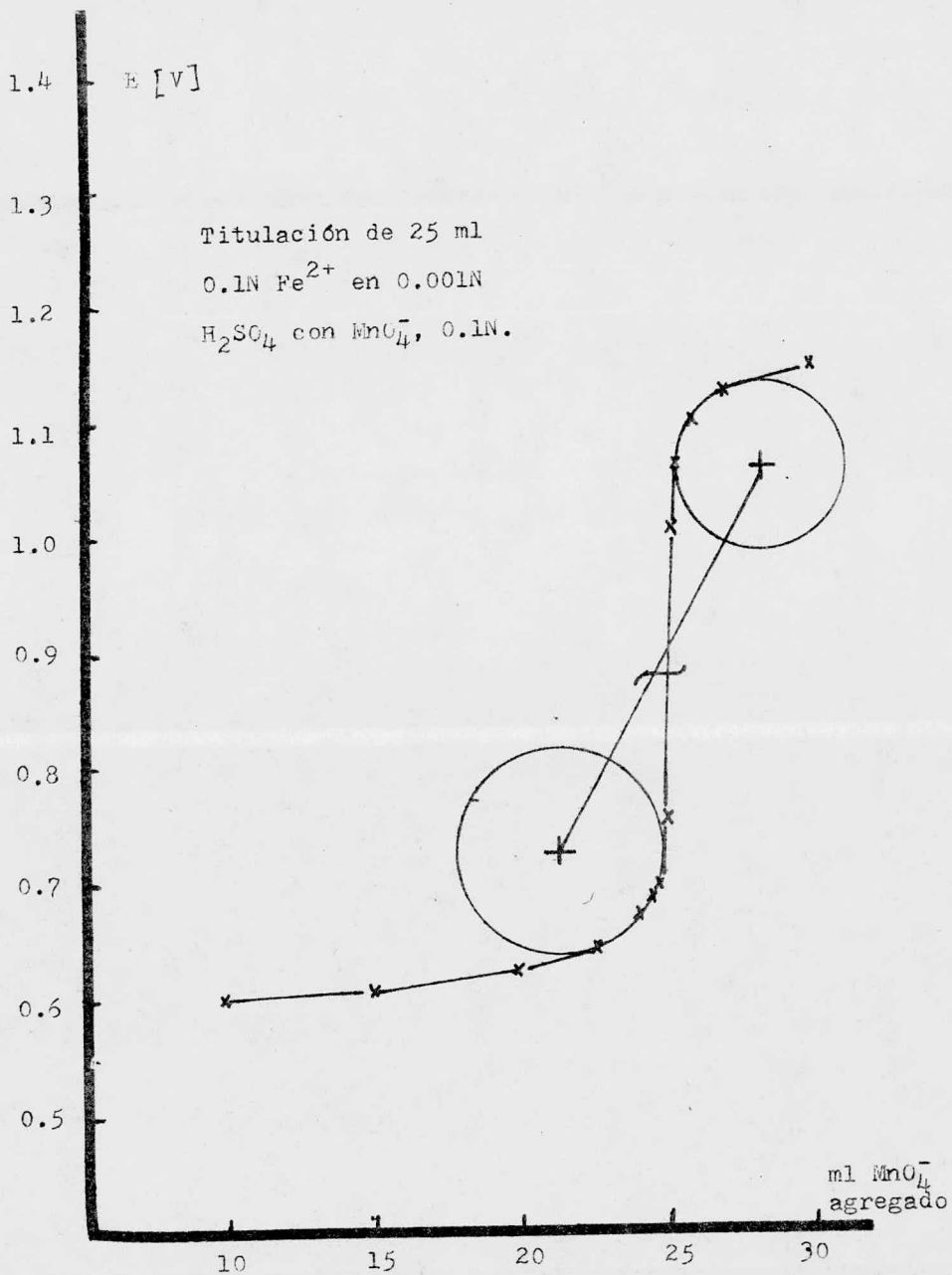


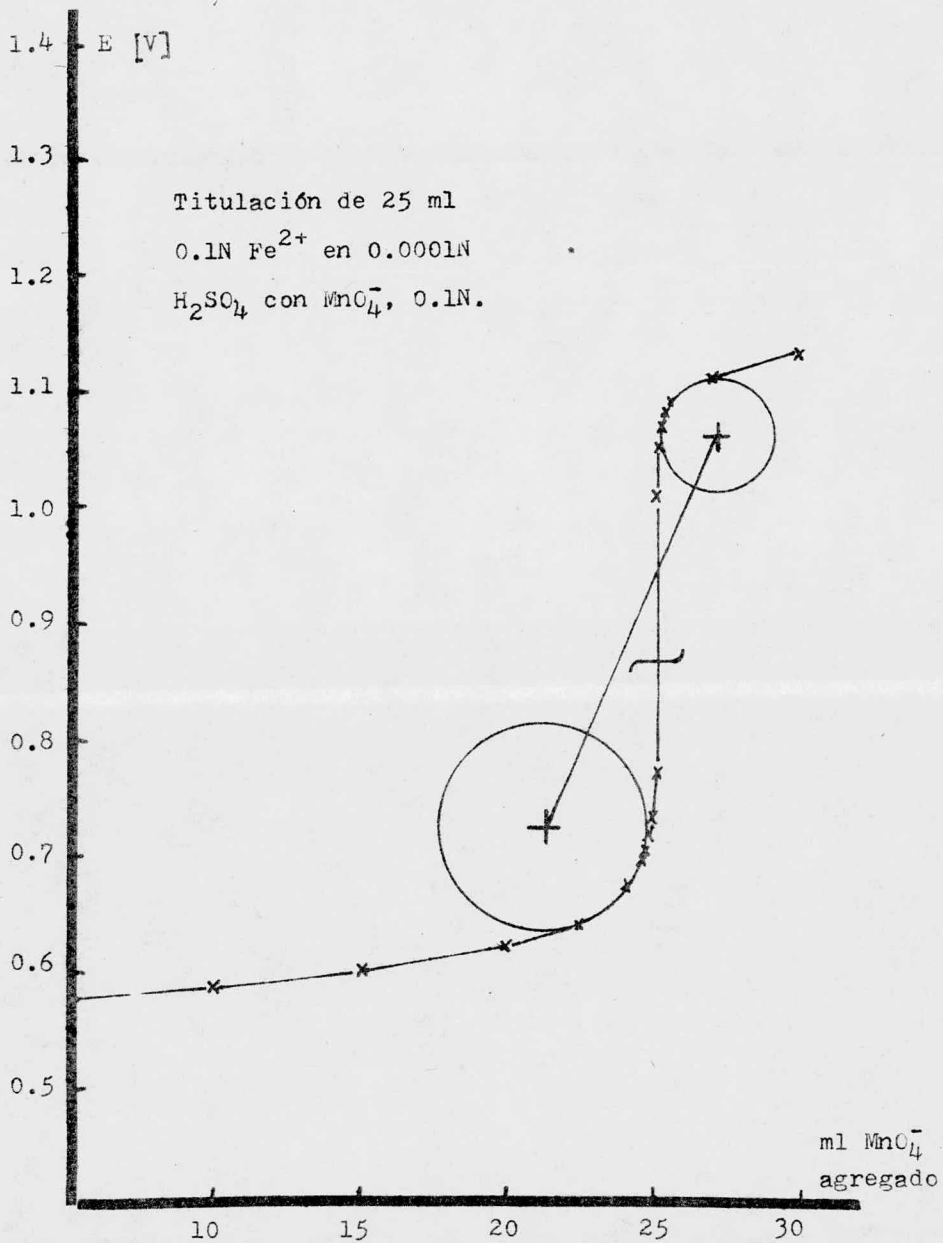


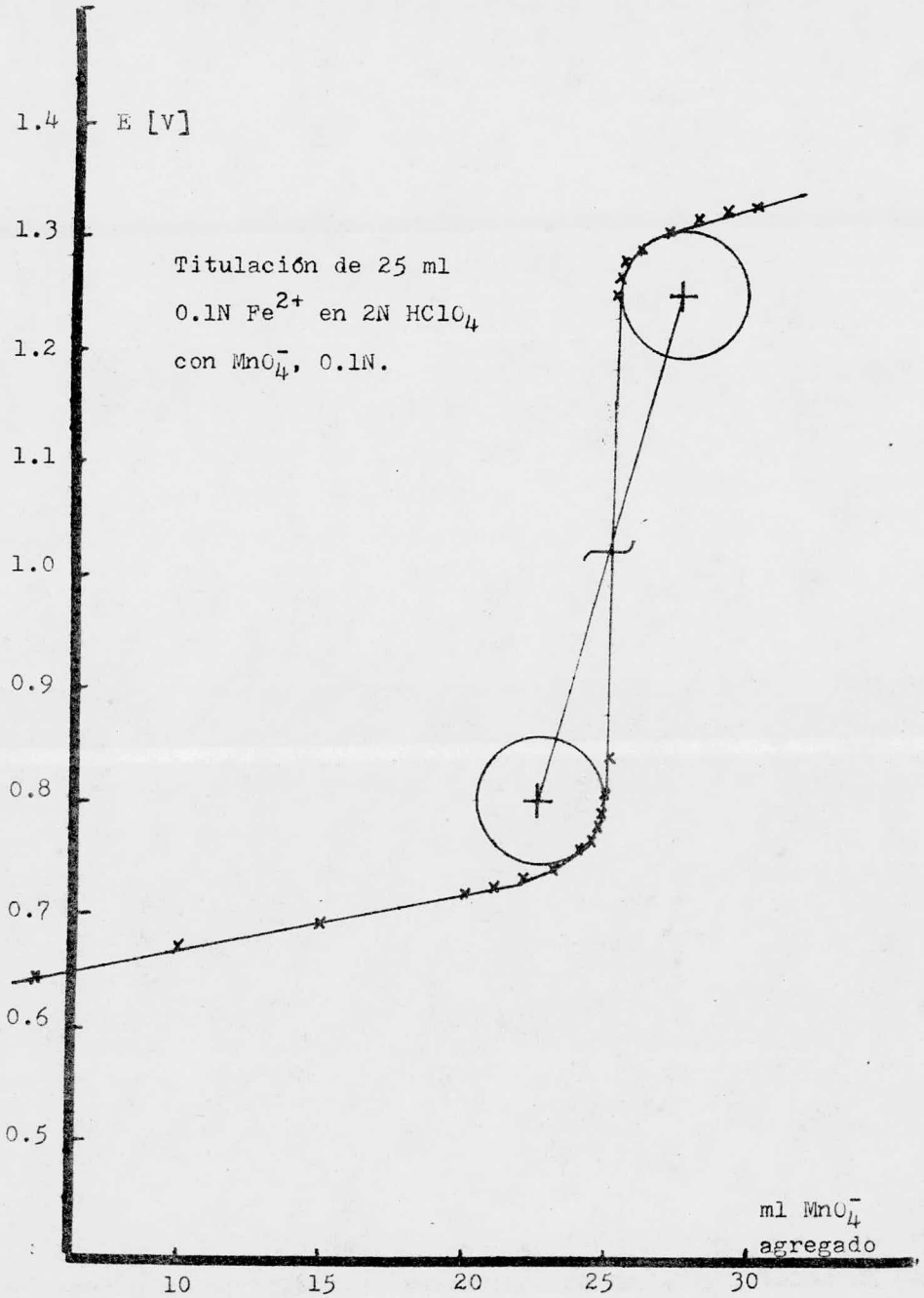


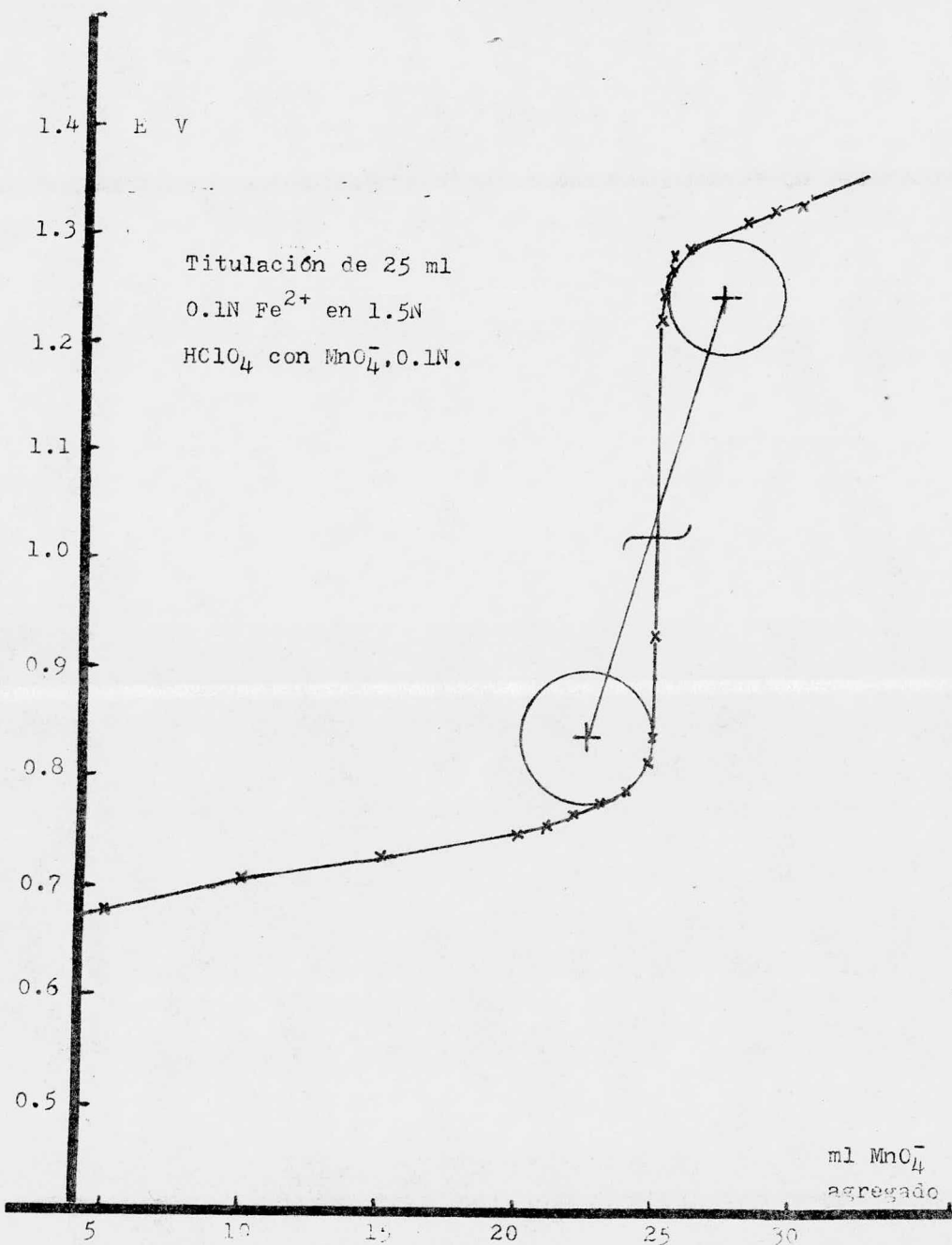


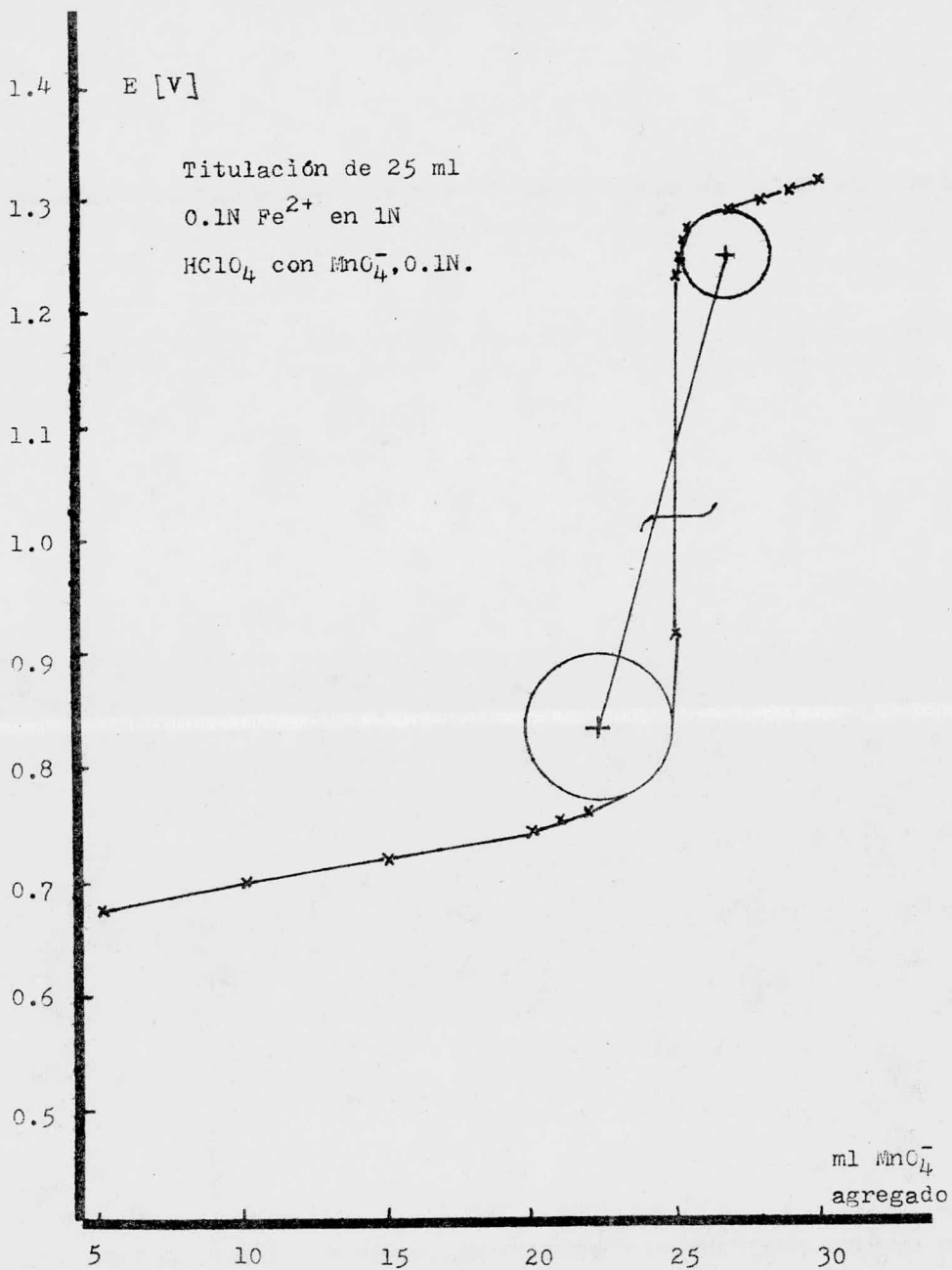


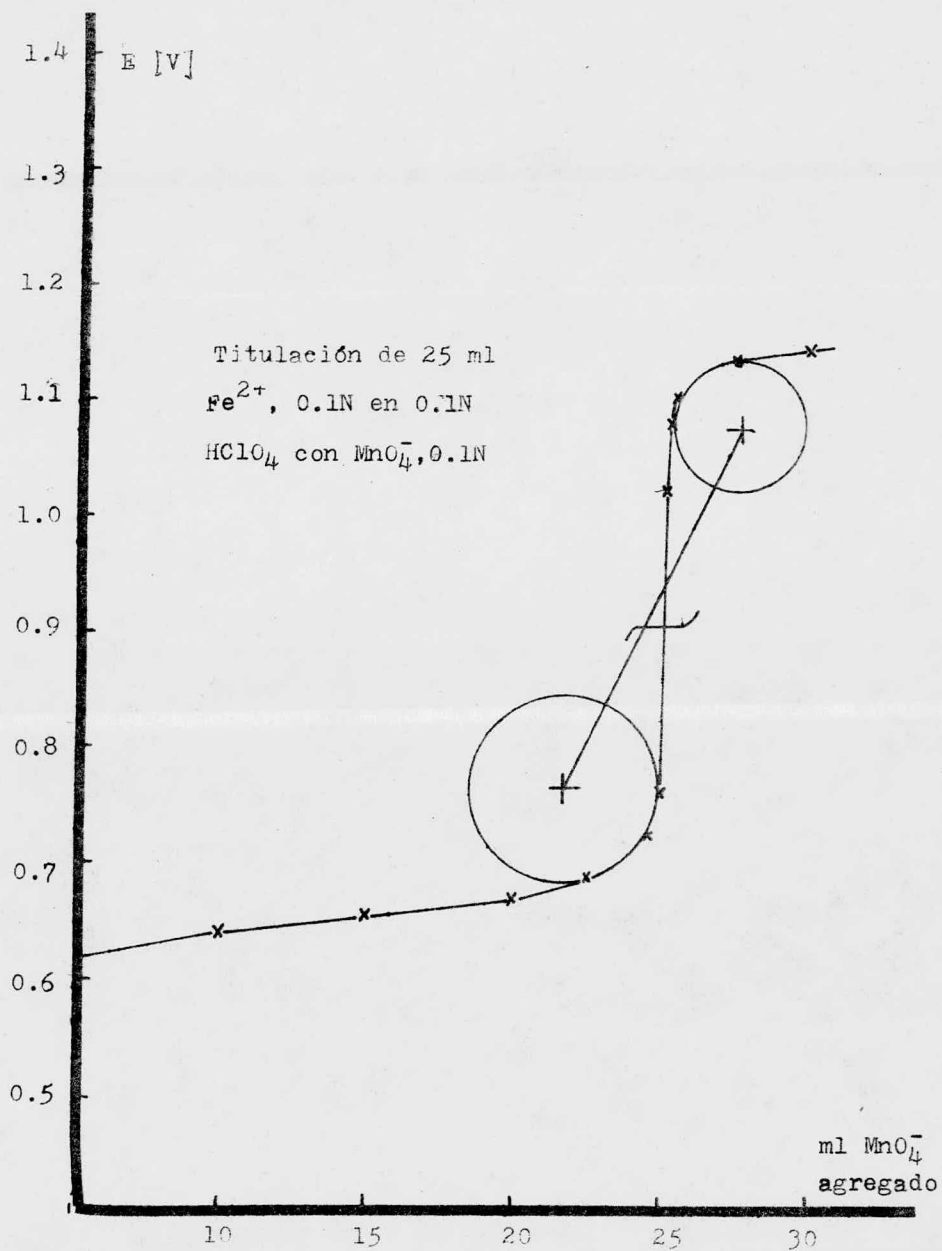


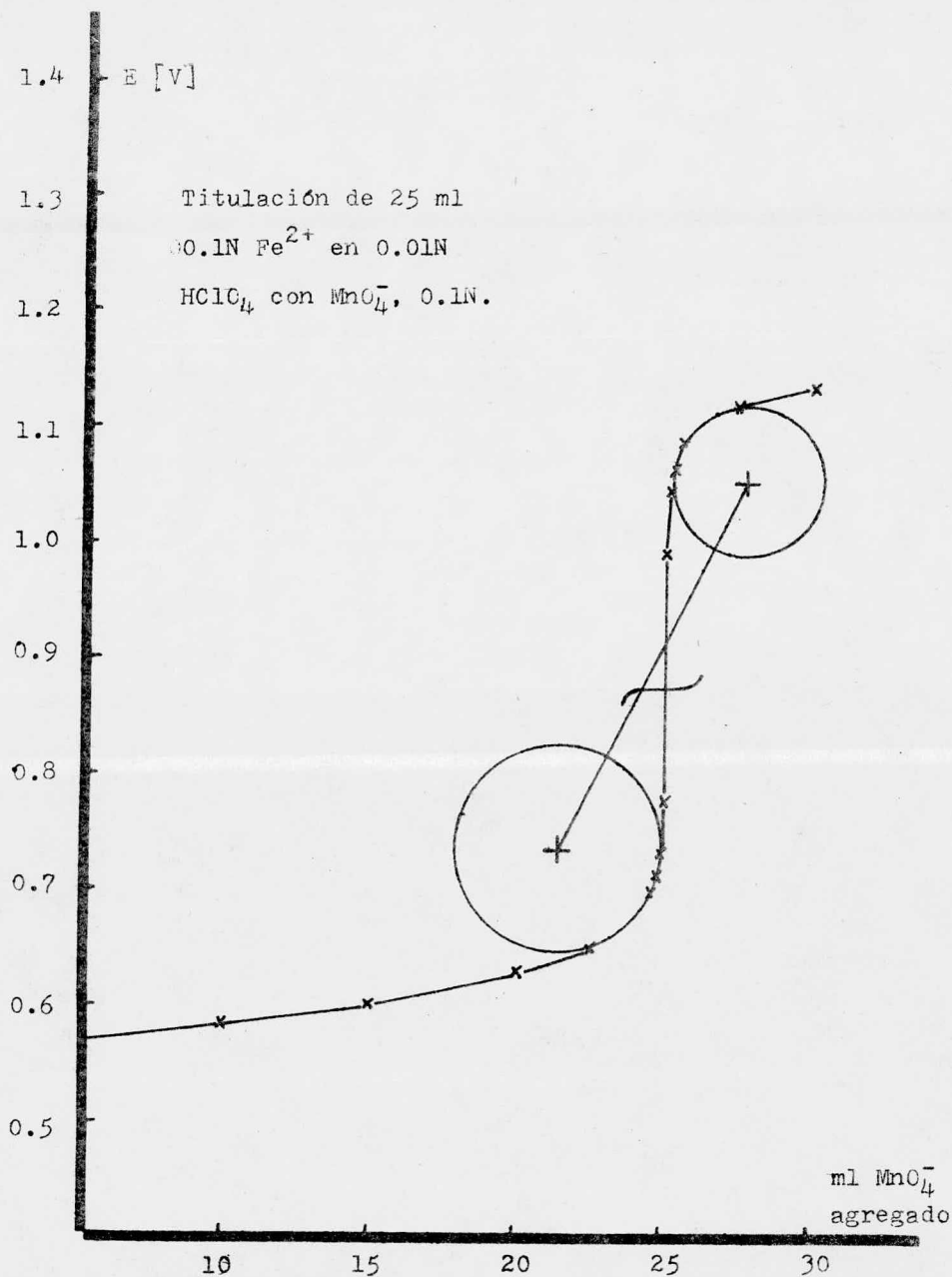


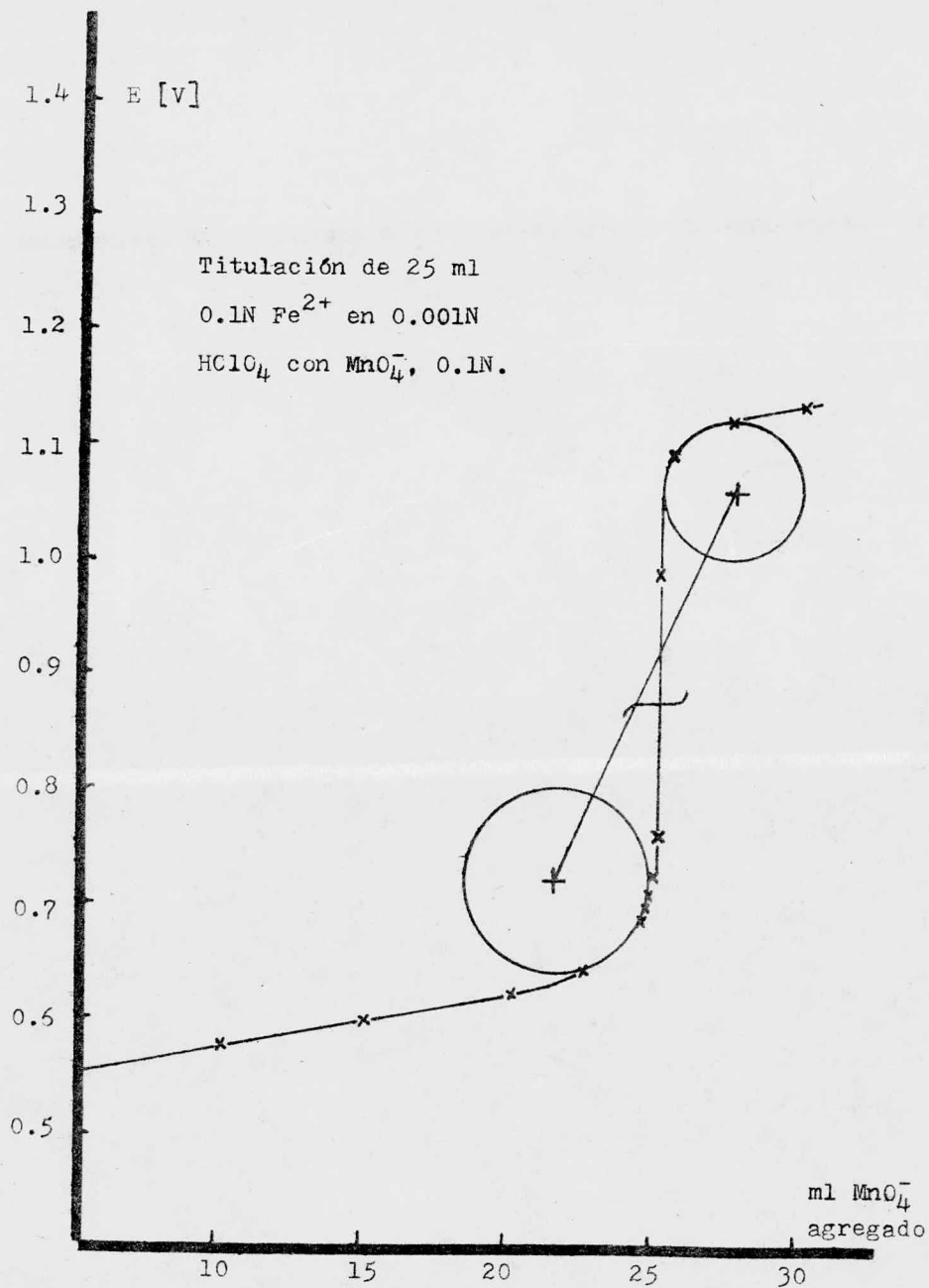


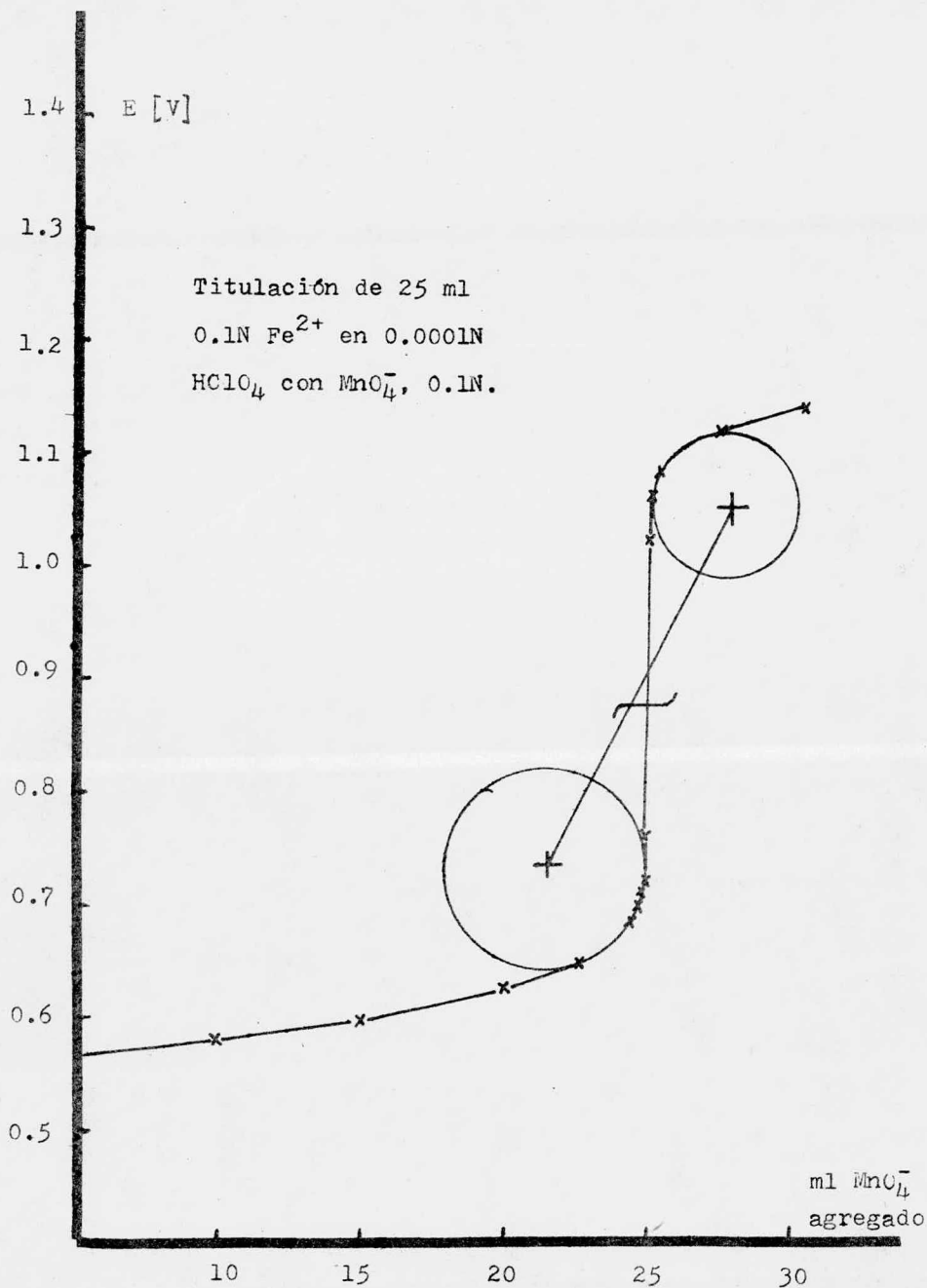












Capítulo V.

Conclusiones.

En seguida se trata de describir las curvas una por una y al mismo tiempo comparar las curvas entre si. Después se enlistan las observaciones hechas para obtener una mejor visión de los resultados.

Empezando con la curva donde se inicia con H_2SO_4 , 4N, se observan potenciales para el par Fe(III)/Fe(II) parecidos a los calculados con los potenciales formales según Rieman, Neuss y Naiman, (ref.11). La diferencia de 0.03V cae dentro de la variación entre los potenciales formales publicados (tabla 2).

Con respecto al par Mn(VII)/Mn(II) se tienen potenciales menores que los calculados según Pourbaix (ref.9) ,(Rieman, Neuss y Naiman no indican el potencial formal para este par en H_2SO_4). La diferencia es del orden 0.2V. La simetría de este curva hace pensar, que es el par Mn(III)/Mn(II), que determina el potencial después del punto de equivalencia. Los potenciales menores posiblemente se deben a la formación de complejos entre el Mn(III) y el anión, ya que se supone, que el par Mn(III)/Mn(II) tiene el mismo comportamiento que el par Fe(III)/Fe(II) con respecto a la hidrólisis y formación de complejos. Probablemente se trata del complejo $Mn(SO_4)_2^-$ (ref.11).

Comparando esta curva con la de $HClO_4$, 2N, donde la concentración aniónica es igual, se observa, que la formación de complejos entre el ión férrico y sulfato es mayor que la formación de complejos entre el ión férrico y el ión perclorato.

Para el par Mn(III)/Mn(II) se tienen potenciales mayores en H_2SO_4 donde la concentración de protones es mayor. Los protones

tienden a aumentar el potencial al detener la hidrólisis de Mn - (III).

El aumento de potencial debido a una mayor concentración de protones en el mismo ácido no se observa en las curvas experimentales. Eso va de acuerdo con que es el par Mn(III)/Mn(II) el que determina el potencial después del punto de equivalencia ya que este potencial no depende del pH.

Para las curvas H_2SO_4 , 3N y $HClO_4$, 1.5N se pueden hacer las mismas observaciones que anteriormente.

Las curvas en H_2SO_4 , 4N y 3N son prácticamente iguales.

Entre las curvas en $HClO_4$, 2N y 1.5N se observan potenciales menores para el par Fe(III)/Fe(II) a mayor concentración del ácido. Para el par Mn(III)/Mn(II) se tienen potenciales iguales a ambas concentraciones.

Se nota, que en $HClO_4$, 2N, se tiene una curva simétrica mientras que a concentraciones iniciales 1.5N y 1N se tienen curvas más asimétricas al aumentar la dilución.

En H_2SO_4 , 2N y 1N, los potenciales son iguales para el par Fe(III)/Fe(II) que en ácidos más concentrados. Para el par Mn(III)/Mn(II) se nota una ligera disminución en potencial en comparación con las curvas en ácido más concentrado.

Comparando curvas en H_2SO_4 , 2N, y $HClO_4$, 2N, se observan potenciales iguales para el par Mn(III)/Mn(II). La misma observación se hace para curvas en H_2SO_4 , 1N, y $HClO_4$, 1N.

Para titulaciones en ácidos 0.1N se tienen curvas más cerradas que para titulaciones en ácidos más diluidos. En éstas últimas curvas van a predominar los complejos básicos, y además ya no es válido el desarrollo, que se hizo para el potencial formal, donde

se requiere $[\text{Fe}^{2+}]$, $[\text{Fe}^{3+}] \leq [\text{ácido}]$ (ref.11).

En titulaciones a 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} y 10^{-4} N se tienen curvas asimétricas tanto en H_2SO_4 como en HClO_4 : Es posible, que se forman complejos básicos con el Mn(IV). A partir de ácidos 10^{-3} N se formó un precipitado café, posiblemente MnO_2 , aunque también podría ser hidróxido férrico.

El potencial menor después del punto de equivalencia en ácidos 0.1N se puede atribuir a una mayor formación de complejos entre el Mn(III) y el anión a mayor concentración de ácido. Se podría sospechar, que los complejos básicos del Fe(III) sean más estables que los complejos aniónicos y que para Mn(III) sea al revés.

Comparando la curva experimental, que corresponde a HClO_4 , 2N, con la curva calculada, se notan potenciales menores para ambos pares. Posiblemente hay formación de complejos de Fe(III) y Mn(III) con el anión. Sin embargo se tienen aquí complejos más débiles, que en H_2SO_4 , 1N, donde la concentración del anión es igual, ya que los potenciales son menores para ambos pares.

A concentraciones iniciales 1.5N y 1.0N de HClO_4 , se observa una mínima formación de complejos con Fe(III), porque los potenciales toman valores máximos a esas concentraciones, y además coinciden prácticamente con los valores calculados.

En HClO_4 , 0.1N, empiezan a predominar los complejos básicos con Fe(III) y en HClO_4 , 10^{-2} , 10^{-3} y 10^{-4} N los potenciales son iguales en esta región, que para HClO_4 , 10^{-1} N. Se puede concluir, que la concentración de complejos básicos es igual.

La formación de complejos básicos del Mn(III) o Mn(IV) también empieza a predominar en HClO_4 , 0.1N, y en ácidos más diluidos se tienen potenciales iguales.

En H_2SO_4 y en HCl se tienen potenciales mayores después del punto de equivalencia en ácidos más diluidos que en ácidos $10^{-1}N$ ya que estos aniones forman complejos más estables que el ión perclorato.

En HCl se nota de nuevo, que la curva, donde se parte de ácido $10^{-1}N$, es más cerrada, que las curvas de titulación en ácidos más diluidos.

En HCl , $0.1N$, la curva es todavía simétrica. Aquí la concentración de cloruro es el doble, que la concentración de sulfato en H_2SO_4 , $0.1N$, y ese puede explicar la estabilización del $Mn(III)$. Seguramente se tiene sólo el complejo $MnCl^{2+}$ ya que la concentración del anión es igual a la concentración total del manganeso en el punto de equivalencia.

Con respecto a la simetría de las curvas se nota, que en H_2SO_4 se tienen curvas simétricas a las concentraciones iniciales $4N$, $3N$, $2N$ y $1N$. A partir de H_2SO_4 , $0.1N$, se tienen curvas asimétricas.

En $HClO_4$, $2N$, se tiene una curva simétrica. Ya en $HClO_4$, $1.5 N$, se empieza a notar la asimetría y en $HClO_4$, $1N$, la curva es aún más asimétrica, lo cual se explica por la poca estabilización del $Mn(III)$ por perclorato.

En $HClO_4$, $0.1 N$, $10^{-2}N$, $10^{-3}N$ y $10^{-4}N$ se tienen otra vez curvas asimétricas. Como también hay una disminución aguda en el potencial después del punto de equivalencia a partir de ácidos $10^{-1} N$, es posible, que la asimetría se deba a la deposición de una película de MnO_2 sobre el electrodo de platino después de que todo el hierro ferroso ha sido oxidado. Se ha comprobado (ref.14), que

tal capa de MnO_2 provoca una disminución en potencial sobre el ánodo.

Se nota, que en HCl, 0.1N, la curva es todavía simétrica. Aquí la concentración del ión cloruro es el doble, que en H_2SO_4 , 0.1N, y eso explica, porqué la formación de complejos con el Mn(III) es mayor en HCl.

En $HClO_4$, 0.1N, se tiene un potencial después del punto de equivalencia un poco mayor que en ácidos menos concentrados. En HCl y en H_2SO_4 , el potencial a esta concentración es menor, que en ácidos menos concentrados. Ese hecho se explica por la menor formación de complejos entre el metal y el perclorato.

Resumen de las conclusiones :

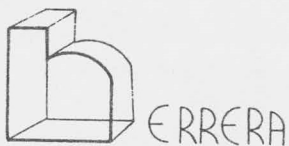
- 1.- Se puede considerar, que el par $Mn(III)/Mn(II)$ determina el potencial después del punto de equivalencia en H_2SO_4 , 1N - 4N, y en $HClO_4$, 2N. En ácidos más diluidos se tiene un potencial mixto.
 - 2.- Para $Fe(III)$ se tienen complejos básicos más estables que los complejos con aniones.
 - 3.- Para $Mn(III)$ se tienen complejos con aniones más estables que complejos básicos.
 - 4.- En ácidos 0.1N se tienen curvas más cerradas que en medios ácidos más diluidos, (debido a 2) y 3)).
 - 5.- En $HClO_4$, 2N, hay formación de complejos con el anión.
 - 6.- Los protones no se agotan. Debido a la formación de complejos básicos con $Fe(III)$ se forman más protones, que se consumen.
 - 7.- Solamente se forma precipitado, cuando se parte de ácidos $10^{-3}N$ y $10^{-4}N$. No se puede decir, si se trata de hidróxidos férricos o si se trata de MnO_2 .
 - 8.- Para obtener mejor información sobre los compuestos formados se debería medir tanto el potencial como el pH y la temperatura durante la titulación.
- Nota.- Es posible, que exista un potencial mixto entre los de la reducción de permanganato y la oxidación del agua (ref.3). Eso también podría explicar las curvas asimétricas a bajas concentraciones de ácido.

Capítulo VI.

Referencias.

- 1.- Bjerrum, J. Schwarzenbach, G. y Sillén, L.G. Stability Constants of Metal Ion Complexes with Solubility Products of Inorganic Substances. Chem. Soc. London, Spec. Publ. Nos. 6 (1957), 7 (1958).
- 2.- Charlot, G. Les Methodes de la Chimie Analytique. Analyse Quantitative Minerale. Masson et cie. Editeurs. Paris(1966).
- 3.- Coursier, J. Anal.Chim.Acta, 10, 182 (1954).
- 4.- Dick, J.G. Analytical Chemistry. McGraw-Hill Book Co., Inc. N.Y.(1973).
- 5.- Ewing, G.W. Métodos Instrumentales de Análisis Químicos. Tr.por E.Estrada Meza. Libros McGraw-Hill de México(1978).
- 6.- Hägg, G. Allmän och Organisk Kemi. Almqvist & Wiksell. Estocolmo (1968).
- 7.- Laitinen, H.A. Chemical Analysis. McGraw-Hill Book Co. N.Y. (1960).
- 8.- Laitinen, H.A. y Harris, W.E. Chemical Analysis, 2.ed. McGraw-Hill Book Co. N.Y.(1975).
- 9.- Pourbaix, M.J.N. Atlas d'équilibres électrochimiques. Gauthier- Villars & C^{ie}, Editeur - Imprimeur - Libraire, Paris (1963).
- 10.- Rabinowitch, E. y Stockmeyer, W.H. J. Am. Chem. Soc. 64, 335 (1942).
- 11.- Rieman, W., Neuss, J.D. y Naiman, B. Quantitative Analysis. McGraw-Hill Book Co. Inc. N.Y. (1951).
- 12.- Sillén, L.G. y Martell, A.E. Stability Constants of Metal Ion Complexes. Chem.Soc.London, Spec.Publ. No.17 (1964).

- 13.- Sillén, L.G. y Martell, A.E. Stability Constants of Metal Ion Complexes. Supplement No.1. Chem. Soc. London, Spec. Publ. No.25, (1971).
- 14.- Van Name, R.G. y Fenwich, F. J.Am.Chem.Soc.47,19(1925).



TESIS

**Tesis por computadora
único sistema en el país**

Paseo de las Facultades No. 32-C
Ciudad Universitaria

Tels. 548-62-29 548-32-17