

OBJETIVO

El objetivo de esta práctica es determinar la concentración de una disolución de Fe(II) y la de una disolución de V(IV) a partir de una valoración con Ce(IV). Para ello utilizaremos dos tipos de valoraciones: amperométricas y potenciométricas.

FUNDAMENTO TEÓRICO

Valoraciones potenciométricas.

En este tipo de valoraciones se mide el cambio de potencial del electrodo indicador en función del volumen de reactivo añadido.

Las valoraciones potenciométricas se pueden hacer a $i = 0$ (Electrodo indicador de Pt y un electrodo de referencia de Ag^+/Ag) o a $i = \text{Cte}$ (Dos electrodos de Pt).

Valoraciones amperométricas.

En este tipo de valoraciones se mide la variación en la intensidad de corriente en función de la cantidad de reactivo valorante. Utilizaremos dos electrodos iguales de Pt.

En esta práctica realizaremos tres valoraciones potenciométricas y una valoración amperométrica.

- **Valoración de una disolución de Fe(II) con Ce(IV) operando a i nula, con un electrodo indicador de Pt y uno de referencia de Ag^+/Ag .**
- **Valoración de una mezcla de Fe(II) y V(IV) con Ce(IV), operando a i nula, con un electrodo indicador de Pt y uno de referencia de Ag^+/Ag .**
- **Valoración de una disolución de Fe(II) con Ce(IV) operando a una i constante con dos electrodos indicadores de Pt**
- **Valoración de una disolución de Fe(II) con Ce(IV) operando con dos electrodos indicadores de Pt.**

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Material

Agitador magnético

Matraces de 250 ml

Vasos de precipitados

Valorador automático

Placa calefactora

Pipeta de 1 ml

Vidrio de reloj

Probeta de 20 ml

Reactivos

Disolución de Ce(IV) 0.0620 M preparada a partir de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ en medio sulfúrico. Esta disolución no tuvimos que prepararla ya que sobro a los compañeros que hicieron la práctica antes que nosotros.

Disolución de Fe(II) 0.24 M preparada a partir de $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en medio sulfúrico 0.5 M. Para prepararla pesamos 23.5284 g de la sal de hierro que diluimos en 6.36 ml de ácido sulfúrico 18 M y posteriormente enrasamos con agua destilada en un matraz aforado de 250 ml. Por lo tanto nos queda una disolución 0.240 ± 0.001 M de Fe en medio sulfúrico 0.487 ± 0.001 M.

Disolución de V(IV) 0.05 M preparada a partir de NH_4VO_3 en medio sulfúrico 0.5 M y posterior reducción con Na_2SO_3 sólido. Para prepararla pesamos 1.4625 g de la sal amónica, la diluimos en 6.36 ml de ácido sulfúrico 18 M y enrasamos con agua destilada en un matraz aforado de 250 ml. Por lo tanto nos queda una disolución 0.050 ± 0.002 M en V(V) y 0.50 ± 0.02 M en sulfúrico. Una vez que está preparada añadimos sulfito para reducir el V(V)–amarillo– a V(IV)–azul– y calentamos para eliminar el exceso de sulfito.

Ácido sulfúrico 3 M. Esta disolución ya fue preparada por los compañeros que hicieron la práctica antes que nosotros.

Medidas

A) Valoración potenciométrica de Fe(II) con Ce(IV). Electrodo indicador de Pt y un electrodo de referencia de Ag^+/Ag .

Antes de comenzar hay que programar el valorador automático para que realice correctamente la valoración. Una vez programado ponemos en un vaso de precipitados de 50 ml: 1 ml de disolución de Fe(II), 10 ml de ácido sulfúrico 3 M, un agitador magnético y un poco de agua para que el agitador no pegue en el electrodo y lo estropee. Cuando tenemos preparado introducimos el electrodo en la disolución y comenzamos la valoración. Una vez que la disolución se pone de color amarillo (exceso de Ce(IV)), paramos la valoración y obtenemos los mililitros de Ce(IV) que se han gastado hasta llegar al punto de equivalencia. En ese punto se cumple que:

$$\text{moles Ce(IV)} = \text{moles Fe(II)}$$

Esta operación la repetimos hasta que obtengamos valores similares. Los valores obtenidos son

–3.802 ml

–3.745 ml

–3.782 ml

De todos ellos obtenemos una media de 3.776 ml, que nos da una concentración de Fe(II) de 0.234 ± 0.002 M.

B) Valoración potenciométrica de Fe(II) y V(IV) con Ce(IV). Electrodo indicador de Pt y un electrodo de referencia de Ag^+/Ag .

No hace falta programar el autovalorador porque el programa que ha de seguir es el mismo.

Ponemos en un vaso 1 ml de la disolución de Fe(II), 5 ml de la disolución de V(IV) y 10 ml de ácido sulfúrico. Calentamos un poco porque la cinética de la reacción es lenta y comenzamos la valoración. Como en el caso anterior repetimos el proceso hasta que nos salgan 3 volúmenes similares.

Los volúmenes obtenidos son:

-3.753 -7.981

-3.760 -7.932

-3.811 -8.036

Obtenemos dos volúmenes distintos porque unos son los de la valoración del Fe(II) y otros los de la valoración del V(IV).

*Fe(II)

Se cumple que:

Moles de Ce(IV) = Moles de Fe(II)

Moles de Ce(IV) = $0.0620 \times 3.775 = 2.3405 \times 10^{-4}$

$[Fe] = 2.3405 \times 10^{-4} / 10^{-3}$

$[Fe] = 0.234 \pm 0.002 \text{ M}$

*V(IV)

Se cumple que:

Moles Ce(IV) = Moles de V(IV)

Moles de Ce(IV) = $0.0620 \times 7.983 = 4.949 \times 10^{-4} - 2.3405 \times 10^{-4} = 2.60896 \times 10^{-4}$

$[V(IV)] = 2.60896 \times 10^{-4} / 5 \times 10^{-3} = 0.052 \pm 0.002 \text{ M}$

C) Valoración potenciométrica a una i^0 constante con dos electrodos indicadores iguales de Pt.

Ponemos en un vaso de precipitados 1 ml de disolución de Fe(II), 10 ml de ácido sulfúrico y un poco de agua destilada. El procedimiento que seguiremos es el mismo, lo único que hay que hacer es cambiar el electrodo anterior por un doble electrodo de Pt.

* $i = 1 \text{ A}$

Los resultados obtenidos son:

-3.6810 ml

Se cumple que:

Moles de Ce(IV) = Moles de Fe(II)

Moles de Ce(IV) = $0.0620 \times 3.6810 = 2.28222 \times 10^{-4}$

$[Fe(II)] = 2.28222 \times 10^{-4} / 10^{-3} = 0.228 \pm 0.002 \text{ M}$

$$*i = 8 \text{ A}$$

Los resultados obtenidos son:

$$-3.7350 \text{ ml}$$

Haciendo los mismos cálculos se obtiene que:

$$[\text{Fe(II)}] = 0.232 \pm 0.002 \text{ M}$$

$$i = 5 \text{ A}$$

Los resultados obtenidos son:

$$-3.7480$$

$$-3.7320$$

$$-3.7830$$

Por lo que, haciendo lo mismo que en las otras ocasiones, queda que:

$$[\text{Fe(II)}] = 0.232 \pm 0.002$$

A partir de la forma de las curvas podemos elegir cual es la intensidad más conveniente para hacer la medida; la más conveniente es la de 5 A ya que con las otras las curvas no son tan precisas a la hora de calcular el punto equivalente.

D) Valoración amperométrica de Fe(II) con Ce(IV) utilizando dos electrodos indicadores iguales de Pt.

Ponemos en un vaso 1 ml de la disolución de Fe(II), 10 ml de ácido sulfúrico y un poco de agua destilada. Haremos tres valoraciones distintas a diferentes potenciales que habrá que seleccionar en el autovalorador.

$$E = 200 \text{ mV}$$

Los resultados son:

$$-3.8190 \text{ ml}$$

En esta ocasión también se cumple que:

$$\text{Moles de Ce(IV)} = \text{Moles de Fe(II)}$$

$$\text{Moles de Ce(IV)} = 3.8190 \times 10^{-3} \times 0.0620 = 2.36778 \times 10^{-4}$$

$$[\text{Fe(II)}] = 0.237 \pm 0.002 \text{ M}$$

$$E = 1200 \text{ mV}$$

Los resultados obtenidos son:

$$-3.8340 \text{ ml}$$

Por lo que haciendo los mismos cálculos que antes obtenemos que:

$$[\text{Fe(II)}] = 0.237 \pm 0.002 \text{ M}$$

$$E = 800 \text{ mV}$$

Los resultados obtenidos son:

$$-3.7700$$

$$-3.7970$$

$$-3.7890$$

Por lo que se llega a que:

$$[\text{Fe(II)}] = 0.235 \pm 0.002 \text{ M}$$

En este caso también es más conveniente utilizar un potencial intermedio ya que si tomáramos uno muy alto o muy bajo se cometería mas error en la medida directa desde la curva.

CONCLUSIONES

Observamos que en todos los casos se obtiene un valor que está muy próximo al valor que nosotros hemos preparado, las pequeñas variaciones se pueden deber a errores en el pipeteo de las disoluciones o a una deficiente limpieza del electrodo de una medida a la otra.

Si hubiéramos cogido todos los datos de los volúmenes y hubiéramos hecho una media se llegaría a que $[\text{Fe(II)}] = 0.233 \pm 0.002 \text{ M}$. Este valor es el mismo que el calculado a partir de las concentraciones obtenidas por separado: $[\text{Fe(II)}] = 0.233 \pm 0.002 \text{ M}$.

VALORACIONES POTENCIOMÉTRICAS Y AMPEROMÉTRICAS

Determinación de la concentración de una disolución de Fe(II) y la de una de V(IV) utilizando Ce(IV) como valorante.

Manuel Francisco Polo Vicente

Exp en Química

Dept de Química Analítica