

Estats d'oxidació del
vanadi.

Sig: CC 4

Registre: 60333

CRP del Segrià

Protocol

nº 440

Química

Qui.



Generalitat de Catalunya
Departament d'Ensenyament

Centre de Recursos Pedagògics
del Segrià

Estats d'oxidació del vanadi

Concepció Barceló
Consol Candel
Pietat Casadevall
Carles López

Professors de l'I.B. "Sa Palomera"
Blanes

Il·lustració dels estats d'oxidació del vanadi

Objectiu específic

Observació dels diferents estats d'oxidació del vanadi, detectant com es passa d'un estat d'oxidació a un altre mitjançant el canvi de color, partint d'una solució que conté vanadi (V) en un medi àcid i emprant zinc en pols com a reductor.

Introducció

Els àtoms dels metalls de transició poden tenir fins a cinc electrons desaparellats i els seus compostos en tenen moltes vegades; molts d'aquests compostos de transició són paramagnètics i tenen color. Els electrons desaparellats són freqüentment els responsables del color. Els electrons desaparellats poden passar amb facilitat des del nivell d a nivells d'energies superiors, essent suficient l'absorció de la llum visible per aportar l'energia capaç de produir el desplaçament electrònic tant en l'estat sòlid com en dissolució. El compost absorbeix una porció de l'espectre i es percep el color que correspon a la freqüència de la llum no absorbida.

Material

Ulleres de seguretat,
matràs d'Erlenmeyer de 100 cm³,
espàtula,
proveta de 100 cm³,
pinces de fusta,
bec de Bunsen,
suport i reixeta,
embut de vidre i paper de filtre,

Reactius

trioxovanadat(V) d'amoni, NH₄VO₃ (metavanadat d'amoni),
àcid sulfúric diluït, H₂SO_{4(aq)}, 1M,
àcid sulfúric concentrat, H₂SO_{4(c)},
zinc en pols, Zn,
solució de permanganat de potassi, KMnO₄, 0,02M,
sulfit de sodi, Na₂SO₃,
solució de iodur de potassi, KI, 0,05M,
solució de tiosulfat de sodi, Na₂S₂O₃, 0,1 M,

Taula per identificar els estats d'oxidació del vanadi

<i>ió hidratat</i>	<i>VO₂⁺</i>	<i>VO²⁺</i>	<i>V³⁺</i>	<i>V²⁺</i>
color	groc	blau	verd	violeta
nº d'oxidació	5	4	3	2
nom	dioxovanadi(V)	oxovanadi(IV)	Vanadi(III)	Vanadi(II)

Procediment

Posa en un erlenmeyer 0,25 g de trioxovanadat(V) d'amoni, aproximadament la mesura d'una espàtula. Afegeix-hi 25 cm³ d'àcid sulfúric diluït i amb molta cura 5 cm³ d'àcid sulfúric concentrat fent girar la solució dins de l'erlenmeyer fins obtenir una solució groga i clara.

Posa uns 2 cm³ d'aquesta solució de vanadi(V) en dos tubs d'assaig i guarda'ls per altres proves. Afegeix a poc a poc a l'erlenmeyer, 1 o 2 g de zinc en pols (aproximadament la mesura d'una espàtula). Remena l'erlenmeyer de tan en tant i anota els canvis de color a la Taula de Resultats 1.

Quan la solució s'hagi tornat violeta (per aquest últim canvi hauràs d'escalfar l'erlenmeyer), filtra uns 2 cm³ a tres tubs d'assaig buits.

En un dels tubs d'assaig, a poc a poc, hi afegeixes un excés de permanganat de potassi en solució, remenant després de cada addició, fins que no observis cap més canvi.

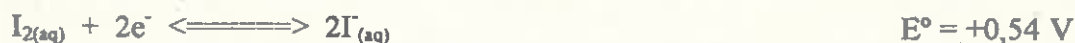
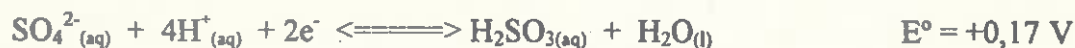
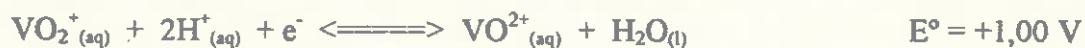
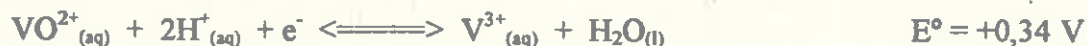
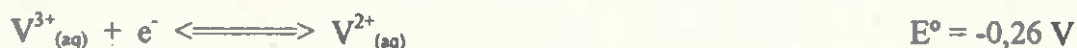
Q1 Com expliques la primera aparició d'un color verd en la solució?

Q2 Quins són els canvis posteriors de color i per què passen aquests canvis?

Abans de fer més proves completa la Taula de Resultats 1.

En un dels tubs d'assaig que conté vanadi(V) afegeix una mica de sulfit de sodi i agita. Filtra-ho si es veu tèrbol. Bull-ho en compte per explusar l'excés de diòxid de sofre i afegeix-hi el mateix volum de solució de vanadi(II). Anota les observacions.

En el segon tub que conté vanadi(V), afegeix-hi 2 cm³ de solució de iodur de potassi i barreja-ho bé. Després posa-hi 2 cm³ de solució de tiosulfat de sodi. Anota les observacions.



Guarda l'últim tub de solució de vanadi (II) per un experiment final que vulguis fer abans de contestar la qüestió 7. Necessitaràs conèixer els potencials d'electrode per contestar algunes preguntes.

- Q3** Què observes quan afegeixes ions iodur al vanadi(V)?
Quina és la causa d'aquests colors?
- Q4** Per què afegeixes tiosulfat?
- Q5** Per què si fas la reducció amb iodur no donarà el mateix que si la fas amb zinc?
- Q6** Què observes quan afegeixes ions sulfit a una solució de vanadi(V)? Es correspon aquest resultat amb la predicció feta a partir dels potencials estàndar?
- Q7** Com ho faries per trobar un agent oxidant adequat per passar únicament de vanadi(II) a vanadi(III)?

Seguretat i residus

- El metavanadat d'amoni és nociu (Xn). Eviteu-ne el contacte amb els ulls i la pell.
- El sulfit de sodi és irritant (Xi), nociu per inhalació i contacte amb la pell.
- L'àcid sulfúric concentrat és corrosiu (C). Eviteu-ne el contacte amb la pell, els ulls i la roba.
Precaució: L'àcid sulfúric reacciona violentament amb l'aigua. Quan el dilueixis l'has de posar sempre a sobre de l'aigua i rentar els esquitxos per petits que siguin amb aigua abundant.
- Aboqueu els residus en els recipients disposats a l'efecte.

Bibliografia

Bailar J.C, et al. "Química". Editorial Vicens Vives. Barcelona 1983.

ILEA. "Independent Learning Project for Advanced Chemistry". Transition elements. John Murray S.Ltd. London 1983.

AAVV. "Química general i inorgànica. Pràctiques de laboratori". Col·lecció textos docents. Publicacions de la Universitat de Barcelona. Barcelona 1994.

Taula de Resultats 1

Prova	Observacions	Reaccions resumides
Vanadat d'amoni + àcid	Un sòlid blanc es dissol donant una dissolució de color groc	$\text{VO}_3^- \longrightarrow \text{VO}_2^+$
Vanadi(V) + Zn		
Vanadi(II) + permangant		
Vanadi(V) + sulfit. S'afegeix vanadi(II)		
Vanadi(V) + iodur + tiosulfat		
Vanadi(V) + ...		

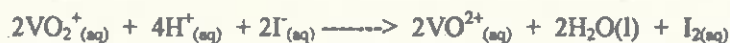
IL.LUSTRACIÓ DELS ESTATS D'OXIDACIÓ DEL VANADI

(RESPOSTES)

Prova	Observacions	Reaccions resumides
Vanadat d'amoni + àcid	Un sòlid blanc es dissol donant una dissolució de color groc	$\begin{matrix} +5 & & +5 \\ \text{VO}_3^- & \longrightarrow & \text{VO}_2^+ \end{matrix}$
Vanadi(V) + Zn	El Zn fa efervescència i la solució groga es torna verda, blava, altra vegada verda i eventualment violeta.	$\begin{matrix} +5 & & +4 \\ \text{VO}_2^+ & \longrightarrow & \text{VO}^{2+} \longrightarrow \\ \text{V}^{3+} & \longrightarrow & \text{V}^{2+} \end{matrix}$
Vanadi(II) + permangant	La solució violeta es torna verda, blava, verda, groga i finalment rosa	$\text{V}^{2+} \longrightarrow \text{V}^{3+} \longrightarrow \text{VO}^{2+} \longrightarrow \text{VO}_2^+$
Vanadi(V) + sulfit. S'afegeix vanadi(II)	La solució groga es torna blava. Quan s'afegeix V(II), la mescla es torna verda.	$\begin{matrix} +5 & & +4 \\ \text{VO}_2^+ & \longrightarrow & \text{VO}_2^+ \\ \text{VO}_2^+ + \text{V}^{2+} & \longrightarrow & \text{V}^{3+} \end{matrix}$
Vanadi(V) + iodur + tiosulfat	La solució groga es torna marró fang. En afegir tiosulfat dona una solució de color blau clar	$\begin{matrix} +5 & & +4 \\ \text{VO}_2^+ & \longrightarrow & \text{VO}^{2+} \end{matrix}$
Vanadi(V) + àcid sulfúric concentrat	La solució violeta es torna verda	$\text{V}^{2+} \longrightarrow \text{V}^{3+}$

Qüestions

1. La primera aparició del color verd es deguda a una mescla de Vanadi(V) groc i de vanadi (IV) blau.
2. Els canvis següents són deguts a la reducció contínua.
De blau a verd és el pas de vanadi(IV) a vanadi(III).
De verd a violeta és el pas de Vanadi(III) a vanadi(II) que és una reacció lenta.
Aquests canvis es poden invertir afegint permanganat excepte quan l'oxidació és completa i la solució es torna rosa clar per l'excés de permanganat.
3. En afegir ions iodur la solució es torna marró fosc. En la reacció s'ha produït iode.
4. El tiosulfat de sodi s'afegeix per eliminar el iode i mostrar el color blau del vanadi(IV).
5. Donat que la semicel·la del zinc té el potencial d'elèctrode més negatiu de tots, pot provocar totes les etapes de reducció. Però els potencials d'elèctrode ens mostren que el iodur reduirà el vanadi(V) a vanadi(IV) però no el vanadi(IV) al vanadi(III):



$$\Delta E^\circ = 1.00 \text{ V} - 0.54 \text{ V} = +0.46 \text{ V}$$

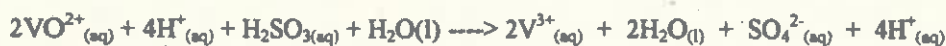
El valor positiu de ΔE° indica que aquesta reacció és possible tal com està escrita.



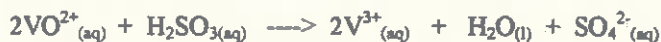
$$\Delta E^\circ = +0.34 \text{ V} - 0.54 \text{ V} = -0.20 \text{ V}$$

El valor negatiu de ΔE° indica que aquesta reacció no és possible en les condicions normals o estàndar.

6. L'addició d'ions sulfit (que es combinen amb l'àcid per donar H_2SO_3) fàcilment redueix el vanadi(V) a vanadi(IV) donant una solució blava però no pot provocar una posterior reducció a vanadi(III) malgrat la predicció dels potencials d'elèctrode.



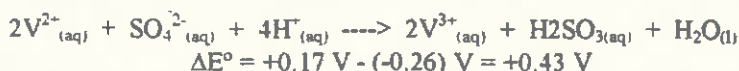
i eliminant $\text{H}^+_{(aq)}$ i $\text{H}_2\text{O}(l)$ dóna:



$$\Delta E^\circ = +0.34 \text{ V} - 0.17 \text{ V} = +0.17 \text{ V}$$

Pot apareixer un color verdós si s'afegeix un excés de sulfit, però això es degut al producte alternatiu d'oxidació $\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$ que es descomposa en medi àcid per donar sofre. Filtrant la mescla verdosa dóna una solució blava.

7. Per oxidar V(II) a V(III) però no de V(III) a V(IV) es necessita un oxidant suau amb potencial d'elèctrode entre $-0,26 \text{ V}$ i $+0,34 \text{ V}$. l'àcid sulfúric pot servir ja que el seu potencial d'elèctrode és 0.17 V i es pot confirmar en afegir unes gotes d'àcid sulfúric concentrat a una solució de V(II), que dóna un color verd de V(III).



$$\Delta E^\circ = +0.17 \text{ V} - (-0.26) \text{ V} = +0.43 \text{ V}$$