

Tema 9. Volumetrías de oxidación-reducción**Grupo D. Curso 2016/17***(Estos contenidos se completarán con los apuntes de clase)***Contenidos**

Introducción

Curvas de valoración.

Efecto del medio sobre las curvas de valoración.

Detección del punto final: indicadores redox, selección del indicador.

Error de valoración.

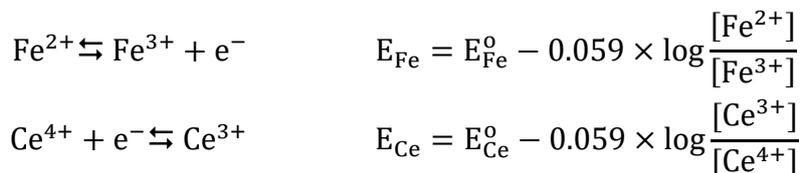
Aplicaciones.

1. Introducción

Las volumetrías redox se basan en reacciones de transferencia de electrones entre dos pares redox. Estas reacciones suelen abordarse aplicando la ecuación de Nernst de cada par redox, que en este tema escribiremos de la forma usual a 25°C:

$$\text{Oxi} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red} \quad E = E^\circ - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{Red}]}{[\text{Oxi}]}$$

Donde Oxi es el oxidante o forma oxidada, Red el reductor o forma reducida y n el número de electrones que intercambian el oxidante y el reductor. Por ejemplo en la oxidación del Fe^{2+} por el Ce^{4+} , los pares redox implicados son:



En el equilibrio ambos potenciales se igualan ($E = E_{\text{Fe}} = E_{\text{Ce}}$) y la disolución tiene un único valor de potencial que puede calcularse con la ecuación de cualquiera de los pares redox implicados. Para simplificar hemos utilizado la notación:

$$E_{\text{Fe}}^\circ \equiv E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^\circ \quad \gamma \quad E_{\text{Ce}}^\circ \equiv E_{\text{Ce(IV)/Ce(III)}}^\circ$$

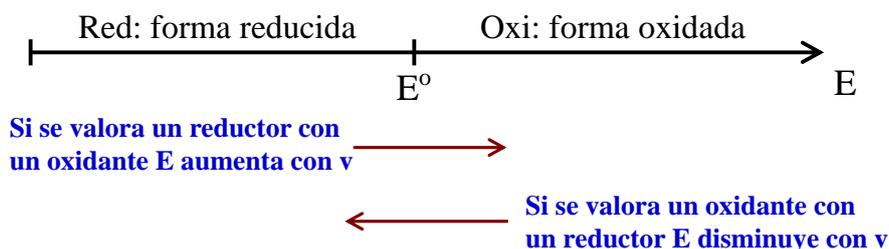
La reacción que tiene lugar es (en medio sulfúrico 0.5 M):



También es interesante relacionar el predominio de la forma oxidada y la reducida en función del potencial de la disolución. A partir de la ecuación de Nernst, podemos ver que cuando el par redox tiene una estequiometría 1:1, el potencial frontera al que la concentración de oxidante y reductor se igualan es:

$$E_f = E^\circ$$

Además, si $[Oxi] > [Red]$, el término del logaritmo será positivo y $E > E^0$, por lo tanto el diagrama lineal de predominio será:

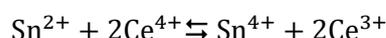


2. Curvas de valoración

En las volumetrías de oxidación-reducción la curva de valoración representa la variación del potencial en función del volumen de valorante añadido. Debido a la dependencia logarítmica de la ecuación de Nernst, las curvas de valoración poseen también un trazado sigmoideal. Además, cuando se valora un reductor con un oxidante, el potencial aumenta y la curva será sigmoideal ascendente; mientras que si un oxidante se valora con un reductor el potencial disminuye y la curva será sigmoideal descendente. En volumetrías redox también es posible obtener una curva de valoración exacta en la forma $v = f(E)$, por ejemplo:

Problema 1: Obtener la curva de valoración exacta de la valoración de Sn(II) con Ce(IV).

La reacción volumétrica en este caso es:



Los balances de masa son:

$$C_{\text{Sn}} = [\text{Sn}^{2+}] + [\text{Sn}^{4+}]$$

$$C_{\text{Ce}} = [\text{Ce}^{3+}] + [\text{Ce}^{4+}]$$

Y el balance estequiométrico de los productos:

$$[\text{Sn}^{4+}] = \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{2}$$

De las ecuaciones de Nernst, se despeja la concentración de reductor:

$$[\text{Ce}^{3+}] = [\text{Ce}^{4+}] \times 10^{\frac{E_{\text{Ce}}^0 - E}{0.059}} = [\text{Ce}^{4+}] \times R_{\text{Ce}}$$

$$[\text{Sn}^{2+}] = [\text{Sn}^{4+}] \times 10^{2 \times \frac{E_{\text{Sn}}^0 - E}{0.059}} = [\text{Sn}^{4+}] \times R_{\text{Sn}}$$

Donde R es la razón entre reductor y oxidante e indica el número de veces que la concentración del reductor es mayor que la del oxidante.

Sustituyendo en los balances de masas y despejando:

$$[\text{Sn}^{4+}] = \frac{C_{\text{Sn}}}{1 + R_{\text{Sn}}}$$

$$[\text{Ce}^{3+}] = \frac{R_{\text{Ce}}}{1 + R_{\text{Ce}}} C_{\text{Ce}}$$

Sustituyendo en el balance estequiométrico de los productos:

$$\frac{C_{\text{Sn}}}{1 + R_{\text{Sn}}} = \frac{R_{\text{Ce}}}{1 + R_{\text{Ce}}} \frac{C_{\text{Ce}}}{2}$$

Considerando los factores de dilución:

$$\frac{C_{\text{Sn}}^0 \times V_0}{1 + R_{\text{Sn}}} = \frac{R_{\text{Ce}}}{1 + R_{\text{Ce}}} \frac{C_{\text{Ce}}^0 \times v}{2}$$

Finalmente:

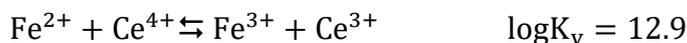
$$v = V_0 \frac{2C_{\text{Sn}}^0}{C_{\text{Ce}}^0} \frac{1 + R_{\text{Ce}}}{(1 + R_{\text{Sn}})R_{\text{Ce}}}$$

Sin embargo, el procedimiento se complica cuando en la reacción volumétrica intervienen especies dímeras que se disocian (como el dicromato). Por ello, usualmente, se obtiene el potencial en función del volumen de valorante, $E = f(v)$, aplicando la simplificación del reactivo limitante y utilizando la ecuación de Nernst del par en exceso. Para ello, deben distinguirse tres regiones en la curva de valoración:

- Región anterior al punto de equivalencia (exceso de valorado)
- Punto de equivalencia (punto estequiométrico)
- Región posterior al punto de equivalencia (exceso de valorante)

Curvas simétricas

En las curvas simétricas ambos pares redox intercambian el mismo número de electrones. Veamos como ejemplo la valoración de Fe^{2+} con Ce^{4+} , cuya reacción es:



y los balances de reacción:

$$[\text{Fe}^{2+}] = C_{\text{Fe}} - x$$

$$[\text{Ce}^{4+}] = C_{\text{Ce}} - x$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = x$$

$$[\text{Ce}^{3+}] = x$$

Región anterior al punto de equivalencia: En esta región hay exceso de Fe^{2+} , por lo que el reactivo limitante es el Ce^{4+} , y el grado de avance cuando todo el cerio ha reaccionado:

$$C_{\text{Ce}} < C_{\text{Fe}} \quad \rightarrow \quad x = C_{\text{Ce}}$$

A partir de los balances de reacción tendremos:

$$[\text{Fe}^{2+}] = C_{\text{Fe}} - x = C_{\text{Fe}} - C_{\text{Ce}}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = x = C_{\text{Ce}}$$

$$[\text{Ce}^{3+}] = x = C_{\text{Ce}}$$

Sustituyendo en la ecuación de Nernst del valorado:

$$E = E_{\text{Fe}}^0 - 0.059 \times \log \frac{C_{\text{Fe}} - C_{\text{Ce}}}{C_{\text{Ce}}}$$

Finalmente, considerando la dilución:

$$E = E_{\text{Fe}}^{\circ} - 0.059 \times \log \frac{C_{\text{Fe}}^{\circ} \times V_0 - C_{\text{Ce}}^{\circ} \times v}{C_{\text{Ce}}^{\circ} \times v} = E_{\text{Fe}}^{\circ} - 0.059 \times \log \frac{v_{\text{eq}} - v}{v}$$

donde se ha considerado que $C_{\text{Fe}}^{\circ} \times V_0 = C_{\text{Ce}}^{\circ} \times v_{\text{eq}}$. La ecuación anterior se utilizará para obtener el potencial de la curva antes del punto de equivalencia cuando $[\text{Ce}^{4+}] \approx 0$. Una vez determinado el potencial, si fuese necesario, puede determinarse la concentración de reactivo limitante despejando de su Ecuación de Nernst, puesto que en el equilibrio el potencial es una variable fija de la disolución que cumplen ambos pares redox:

$$E = E_{\text{Ce}}^{\circ} - 0.059 \times \log \frac{C_{\text{Ce}}}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

Para trazar gráficamente de forma rápida la curva de valoración, en esta región suele tomarse el **punto de semiequivalencia**, donde se ha añadido la mitad del volumen de equivalencia:

$$v_{1/2} = \frac{v_{\text{eq}}}{2}$$

y se ha valorado la mitad del Fe^{2+} , luego se cumple:

$$[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}]$$

de la Ecuación de Nernst:

$$E = E_{\text{Fe}}^{\circ} - 0.059 \times \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = E_{\text{Fe}}^{\circ} - 0.059 \times \log 1 = E_{\text{Fe}}^{\circ}$$

En este punto, el potencial de la disolución coincide con el potencial formal del par del valorado ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$). En los alrededores del punto de semivaloración el potencial cambia poco con la adición de valorante, ambas especies redox se hallan en concentración importante y amortiguan el potencial de la disolución, de forma análoga a como una mezcla de ácido débil y su base conjugada amortigua el pH. Por el contrario, en las cercanías del punto de equivalencia, tiene lugar un cambio brusco del valor del potencial.

Punto de equivalencia: En el punto de equivalencia, se ha añadido la cantidad estequiométrica de Ce^{4+} , no hay reactivo en exceso. Por lo tanto, en este caso se cumple:

$$x = C_{\text{Fe}} = C_{\text{Ce}}$$

y sustituyendo los balances de masas:

$$[\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}] + [\text{Ce}^{4+}]$$

Considerando el balance estequiométrico de los productos de reacción:

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}]$$

se tiene, finalmente:

$$[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Ce}^{4+}]$$

No podemos calcular el potencial utilizando individualmente ninguna ecuación de Nernst pues al aplicar el reactivo limitante las concentraciones de ambos reactivos son cero. Para obtener el potencial, se suman las expresiones de Nernst de los dos sistemas:

$$2E = E_{\text{Fe}}^{\circ} + E_{\text{Ce}}^{\circ} - 0.059 \times \log \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{Ce}^{4+}]}$$

Teniendo en cuenta las dos relaciones estequiométricas, el cociente de concentraciones es igual a la unidad y:

$$E_{\text{eq}} = \frac{0.68 + 1.44}{2} = 1.06 \text{ V}$$

Por lo tanto, el potencial en el punto de equivalencia, cuando ambos pares redox intercambian el mismo número de electrones, es el promedio entre los potenciales estándar de los dos pares redox. Esto produce **curvas de valoración simétricas**.

Región posterior al punto de equivalencia: En esta región hay exceso de Ce^{4+} , por lo que el reactivo limitante es el Fe^{2+} y el grado de avance cuando todo el Fe(II) ha reaccionado:

$$C_{\text{Fe}} < C_{\text{Ce}} \quad \rightarrow \quad x = C_{\text{Fe}}$$

A partir de los balances de reacción tendremos:

$$\begin{aligned} [\text{Ce}^{4+}] &= C_{\text{Ce}} - x = C_{\text{Ce}} - C_{\text{Fe}} \\ [\text{Fe}^{3+}] &= x = C_{\text{Fe}} \\ [\text{Ce}^{3+}] &= x = C_{\text{Fe}} \end{aligned}$$

Sustituyendo en la ecuación de Nernst del valorante:

$$E = E_{\text{Ce}}^{\circ} - 0.059 \times \log \frac{C_{\text{Fe}}}{C_{\text{Ce}} - C_{\text{Fe}}}$$

Finalmente, considerando la dilución:

$$E = E_{\text{Ce}}^{\circ} - 0.059 \times \log \frac{C_{\text{Fe}}^{\circ} \times V_0}{C_{\text{Ce}}^{\circ} \times v - C_{\text{Fe}}^{\circ} \times V_0} = E_{\text{Ce}}^{\circ} - 0.059 \times \log \frac{v_{\text{eq}}}{v - v_{\text{eq}}}$$

Esta ecuación se puede utilizar para obtener información de la curva después del punto de equivalencia cuando $[\text{Fe}^{2+}] \approx 0$. La concentración de esta especie (el reactivo limitante) se puede obtener despejando de su Ecuación de Nernst:

$$E = E_{\text{Fe}}^{\circ} - 0.059 \times \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{C_{\text{Fe}}}$$

Finalmente, para comprender la curva de valoración, es interesante considerar el punto en el que se ha añadido el doble del volumen de equivalencia. En este punto se cumple que $[\text{Ce}^{4+}] = [\text{Ce}^{3+}]$ y el potencial de la disolución coincide con el potencial formal del par $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$:

$$E = E_{\text{Ce}}^{\circ} - 0.059 \times \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} = E_{\text{Ce}}^{\circ} - 0.059 \times \log 1 = E_{\text{Ce}}^{\circ}$$

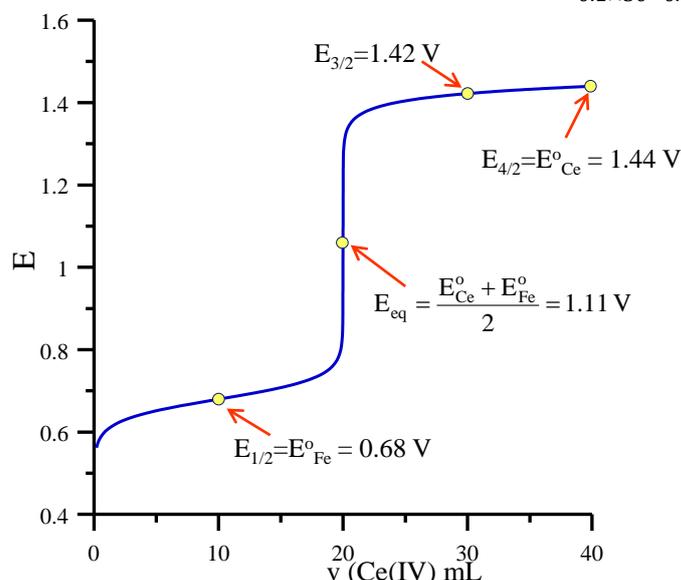
Problema 1: Se valora 20 mL de una disolución de Fe(II) 0.1 M con Ce(IV) 0.1 M en medio sulfúrico. Dibuja la curva de valoración.

En medio sulfúrico 0.5 M, $E^{\circ}(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1.44 \text{ V}$, $E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.68 \text{ V}$
Volumen de equivalencia: $v_{\text{eq}} = 20 \text{ mL}$

Punto de semiequivalencia: $v=10$ mL, $E=E_{\text{Fe}^\circ} = 0.68$ V

Punto de equivalencia: $v=20$ mL, $E=(0.68 + 1.44)/2=1.06$

Punto de exceso: $v=30$ mL, $E = 1.44 - 0.059 \times \log \frac{0.1 \times 20}{0.1 \times 30 - 0.1 \times 20} = 1.42$ V



Curvas asimétricas

Cuando valorado y valorante intercambian un número distinto de electrones, la curva de valoración será asimétrica y el potencial de la disolución en el punto de equivalencia se calcula de la siguiente forma:

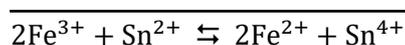
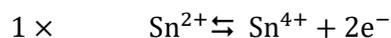
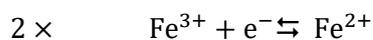
$$E_{\text{eq}} = \frac{m E^\circ_{\text{ox}} + n E^\circ_{\text{red}}}{m + n}$$

donde m es el número de electrones transferidos por el agente oxidante y n el número de electrones transferidos por el reductor.

Problema3. Construir la curva de valoración de 25 mL de Fe(III) 0.02 M con Sn(II) 0.01 M. Considerar que el pH se mantiene igual a cero.

Datos: $E^\circ(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0.15$ V, $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77$ V

La reacción volumétrica es:



$$\log K_v = \frac{0.77 - 0.15}{0.059} \times 2 = 21.0$$

y los balances de reacción:

$$[\text{Fe}^{3+}] = C_{\text{Fe}} - 2x$$

$$[\text{Sn}^{2+}] = C_{\text{Sn}} - x$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 2x$$

$$[\text{Sn}^{4+}] = x$$

Volumen de equivalencia:

$$v_{\text{eq}} = \frac{C_{\text{Fe}}^\circ \times V_o}{2 \times C_{\text{Sn}}^\circ} = \frac{0.02 \times 25}{2 \times 0.01} = 25 \text{ mL}$$

Región anterior al punto de equivalencia: Exceso de valorado, el valorante es el reactivo limitante:

$$C_{\text{Sn}} < \frac{C_{\text{Fe}}}{2} \quad \rightarrow \quad x = C_{\text{Sn}}$$

A partir de los balances de reacción tendremos:

$$\begin{aligned} [\text{Fe}^{3+}] &= C_{\text{Fe}} - 2C_{\text{Sn}} \\ [\text{Sn}^{2+}] &= C_{\text{Sn}} - C_{\text{Sn}} = 0 \\ [\text{Fe}^{2+}] &= 2C_{\text{Sn}} \\ [\text{Sn}^{4+}] &= C_{\text{Sn}} \end{aligned}$$

Sustituyendo en la ecuación de Nernst del valorado, que está en exceso:

$$E = 0.77 - 0.059 \times \log \frac{2C_{\text{Sn}}}{C_{\text{Fe}} - 2C_{\text{Sn}}}$$

Finalmente, considerando la dilución:

$$E = 0.77 - 0.059 \times \log \frac{2C_{\text{Sn}}^0 \times v}{C_{\text{Fe}}^0 \times V_0 - 2C_{\text{Sn}}^0 \times v} = 0.77 - 0.059 \times \log \frac{v}{v_{\text{eq}} - v}$$

donde se ha considerado la relación entre el volumen inicial y el de equivalencia. La concentración de reactivo limitante se obtiene de su Ecuación de Nernst:

$$E = 0.15 - 0.059 \times \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{C_{\text{Sn}}}$$

En el **punto de semiequivalencia**, $v_{1/2} = v_{\text{eq}}/2$, se ha valorado la mitad del Fe^{3+} , luego:

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}]$$

y:

$$E = 0.77 - 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = 0.77 - 0.059 \log 1 = 0.77 \text{ V}$$

Punto de equivalencia: En el punto de equivalencia, valorante y valorado están en concentraciones estequiométricas y ambos son reactivos limitantes, sumando las dos ecuaciones de Nernst, multiplicada cada una por el número de electrones que intercambia el par redox:

$$\begin{aligned} E &= 0.77 - 0.059 \times \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \\ 2E &= 2 \times 0.15 - 0.059 \times \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]} \end{aligned}$$

$$3E = 0.77 + 2 \times 0.15 - 0.059 \times \log \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{Sn}^{4+}]}$$

Como en el punto de equivalencia se cumplen las relaciones estequiométricas de reactivos y productos:

$$\frac{[\text{Sn}^{2+}]}{1} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{2} \quad \text{y} \quad \frac{[\text{Sn}^{4+}]}{1} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{2}$$

Sustituyendo:

$$E_{\text{eq}} = \frac{0.77 + 2 \times 0.15}{3} = 0.357 \text{ V}$$

En este caso, como ambos pares redox intercambian un número diferente de electrones, la curva es asimétrica y el potencial en el punto de equivalencia no se sitúa en el centro del salto, sino más cerca del potencial estándar del par que intercambia más electrones.

Región posterior al punto de equivalencia: En esta región hay exceso de valorante y el valorado es el reactivo limitante, por ello el grado de avance será:

$$\frac{C_{\text{Fe}}}{2} < C_{\text{Sn}} \quad \rightarrow \quad x = \frac{C_{\text{Fe}}}{2}$$

A partir de los balances de reacción tendremos:

$$[\text{Sn}^{2+}] = C_{\text{Sn}} - C_{\text{Fe}}/2$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = C_{\text{Fe}}$$

$$[\text{Sn}^{4+}] = C_{\text{Fe}}/2$$

Sustituyendo en la ecuación de Nernst del valorante, que está en exceso:

$$E = 0.15 - \frac{0.059}{2} \log \frac{C_{\text{Sn}} - C_{\text{Fe}}/2}{C_{\text{Fe}}/2}$$

Finalmente, considerando la dilución:

$$E = 0.15 - \frac{0.059}{2} \log \frac{2 \times C_{\text{Sn}}^0 \times v - C_{\text{Fe}}^0 \times V_0}{C_{\text{Fe}}^0 \times V_0} = 0.15 - \frac{0.059}{2} \log \frac{v - v_{\text{eq}}}{v_{\text{eq}}}$$

Esta ecuación se puede utilizar para obtener información de la curva después del punto de equivalencia. La concentración del reactivo limitante, se puede obtener de su Ecuación de Nernst:

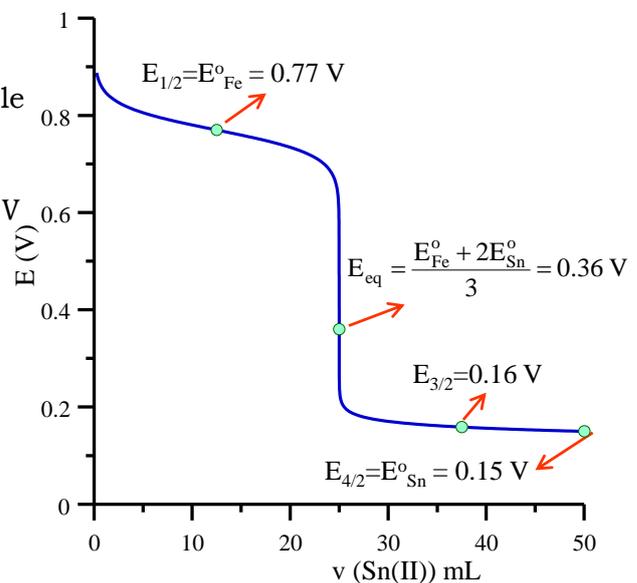
$$E = 0.77 - 0.059 \log \frac{C_{\text{Fe}}}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

Cuando se ha añadido un volumen de semiequivalencia en exceso $v_{3/2} = 3/2 \times v_{\text{eq}}$:

$$E = 0.15 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{2} = 0.16 \text{ V}$$

Igual que antes, si se añade el doble del volumen de equivalencia:

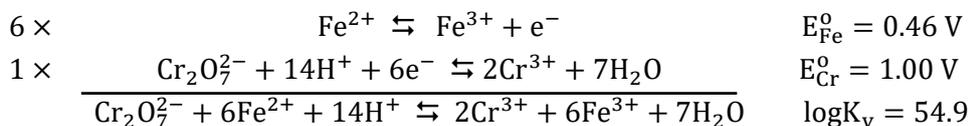
$$E = 0.15 - \frac{0.059}{2} \log \frac{2v_{\text{eq}} - v_{\text{eq}}}{v_{\text{eq}}} = 0.15 \text{ V}$$



Problema 3: Construir la curva de valoración de 50 mL de Fe(II) 0.1 M con dicromato 0.02 M. En medio HCl 1 M y fosfórico 2 M.

En este medio: $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1.00 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.46 \text{ V}$

Los pares redox son



Los balances de reacción:

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = C_{\text{Cr}_2\text{O}_7} - x$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = C_{\text{Fe}} - 6x$$

$$[\text{Cr}^{3+}] = 2x$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 6x$$

El volumen de equivalencia:

$$v_{\text{eq}} = \frac{1}{6} \times \frac{0.1 \times 50}{0.02} = 41.67 \text{ mL}$$

Región anterior al punto de equivalencia. Antes del punto de equivalencia, el valorante añadido ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) es reducido totalmente, por lo que es el reactivo limitante y el grado de avance será:

$$C_{\text{Cr}_2\text{O}_7} < \frac{C_{\text{Fe}}}{6} \quad \rightarrow \quad x = C_{\text{Cr}_2\text{O}_7}$$

A partir de los balances de reacción tendremos:

$$[\text{Fe}^{2+}] = C_{\text{Fe}} - 6x = C_{\text{Fe}} - 6C_{\text{Cr}_2\text{O}_7}$$

$$[\text{Cr}^{3+}] = 2x = 2C_{\text{Cr}_2\text{O}_7}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 6x = 6C_{\text{Cr}_2\text{O}_7}$$

Sustituyendo en la ecuación de Nernst del valorado:

$$E = E_{\text{Fe}}^\circ - 0.059 \times \log \frac{C_{\text{Fe}} - 6C_{\text{Cr}_2\text{O}_7}}{6C_{\text{Cr}_2\text{O}_7}}$$

Finalmente, considerando la dilución:

$$E = E_{\text{Fe}}^\circ - 0.059 \times \log \frac{C_{\text{Fe}}^\circ \times V_0 - 6C_{\text{Cr}_2\text{O}_7}^\circ \times v}{6C_{\text{Cr}_2\text{O}_7}^\circ \times v} = E_{\text{Fe}}^\circ - 0.059 \times \log \frac{v_{\text{eq}} - v}{v}$$

En el **punto de semiequivalencia**, donde se ha añadido la mitad del volumen de equivalencia: $v = 20.84 \text{ mL}$ y $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}]$, pues se habrá valorado la mitad del Fe(II) inicial, por ello, $E = E_{\text{Fe}}^\circ = 0.46 \text{ V}$

Punto de equivalencia: $v = 41.67 \text{ mL}$. Si sumamos las dos ecuaciones de Nernst multiplicadas por el número de electrones:

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Fe}}^\circ - 0.059 \times \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \\ 6E &= 6E_{\text{Cr}_2\text{O}_7}^\circ - 0.059 \times \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]h^{14}} \\ \hline 7E &= E_{\text{Fe}}^\circ + 6E_{\text{Cr}_2\text{O}_7}^\circ - 0.059 \times \log \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Fe}^{3+}][\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]h^{14}} \end{aligned}$$

Como inicialmente la concentración de productos es cero:

$$\frac{[\text{Cr}^{3+}]}{2} = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{6}$$

y como estamos en el punto en el que las concentraciones totales de dicromato y Fe(II) están en proporción estequiométrica, también se cumple que:

$$\frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{1} = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{6}$$

sustituyendo en la ecuación del potencial:

$$7E_{\text{eq}} = E_{\text{Fe}}^{\circ} + 6E_{\text{Cr}_2\text{O}_7}^{\circ} - 0.059 \times \log \frac{6[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{Fe}^{3+}]^2}{9[\text{Fe}^{3+}][\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]h^{14}}$$

Finalmente:

$$E_{\text{eq}} = \frac{E_{\text{Fe}}^{\circ} + 6E_{\text{Cr}_2\text{O}_7}^{\circ}}{7} - \frac{0.059}{7} \log \frac{2[\text{Fe}^{3+}]}{3h^{14}}$$

Debido al carácter dinuclear del $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, el potencial en el punto de equivalencia depende de la concentración. Como la reacción es cuantitativa, en el punto de equivalencia, todo el Fe(II) habrá reaccionado y la concentración de Fe(III) coincide con la inicial de hierro multiplicada por el factor de dilución, que en este ejemplo es:

$$[\text{Fe}^{3+}] = C_{\text{Fe}}^{\circ} \frac{V_0}{V_0 + v_{\text{eq}}} = 0.1 \frac{6}{11} = 0.0545 \text{ M}$$

Como $h \approx 1\text{M}$, finalmente $E_{\text{eq}} = 0.935 \text{ V}$.

Región posterior al punto de equivalencia: Después del punto de equivalencia, el Fe(II) habrá reaccionado totalmente y será el reactivo limitante:

$$\frac{C_{\text{Fe}}}{6} < C_{\text{Cr}_2\text{O}_7} \quad \rightarrow \quad x = \frac{C_{\text{Fe}}}{6}$$

A partir de los balances de reacción tendremos:

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = C_{\text{Cr}_2\text{O}_7} - x = C_{\text{Cr}_2\text{O}_7} - \frac{C_{\text{Fe}}}{6}$$

$$[\text{Cr}^{3+}] = 2x = \frac{C_{\text{Fe}}}{3}$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 6x = C_{\text{Fe}}$$

Sustituyendo en la ecuación de Nernst del dicromato que es el reactivo en exceso:

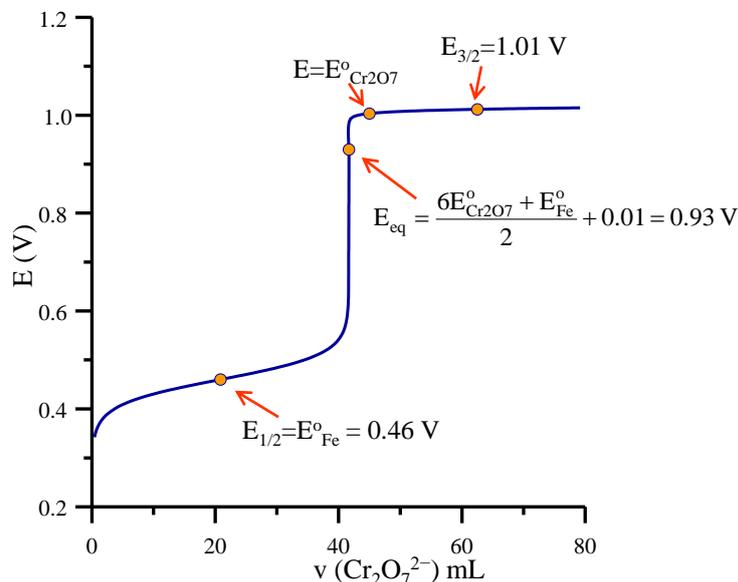
$$E = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7}^{\circ} - \frac{0.059}{6} \log \frac{C_{\text{Fe}}^2/9}{(C_{\text{Cr}_2\text{O}_7} - C_{\text{Fe}}/6)h^{14}}$$

Finalmente, considerando la dilución:

$$E = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7}^{\circ} - \frac{0.059}{6} \log \frac{\frac{(C_{\text{Fe}}^{\circ} \times V_0)^2}{9(V_0 + v)^2}}{(C_{\text{Cr}_2\text{O}_7}^{\circ} \times v - C_{\text{Fe}}^{\circ} \times \frac{V_0}{6})h^{14}} = E_{\text{Cr}_2\text{O}_7}^{\circ} - \frac{0.059}{6} \log \frac{4C_{\text{Cr}_2\text{O}_7}^{\circ}}{(V_0 + v)h^{14}} \frac{v_{\text{eq}}^2}{(v - v_{\text{eq}})}$$

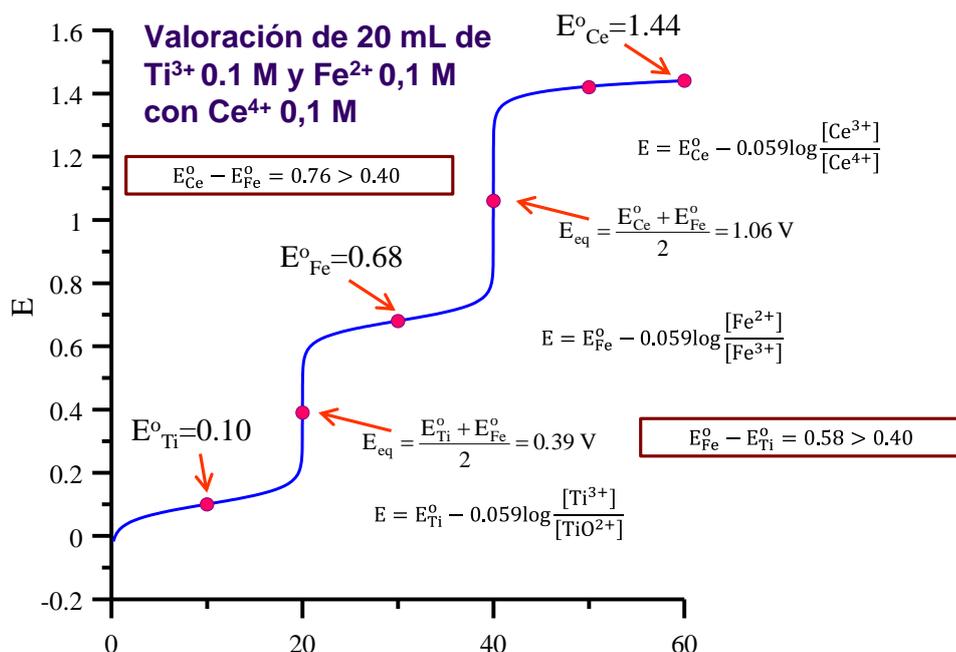
Si $v = 3/2 v_{\text{eq}} = 62.51 \text{ mL}$, $E = 1.012 \text{ V}$

Esta expresión nos permite trazar la mitad superior de la curva de valoración. En la figura, se muestra la curva de valoración de Fe^{2+} con $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. La curva de valoración es asimétrica, estando el punto de equivalencia mucho más cercano al potencial formal del par $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ que al del par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.



Valoración de mezclas

Para resolver fácilmente la valoración de mezclas, se trata cada valoración por separado. Primero se valorará la especie más reactiva hasta el punto de equivalencia y a continuación se inicia la valoración de la siguiente especie. Por ejemplo en la valoración de Ti^{3+} y Fe^{2+} con Ce^{4+} , como $E^\circ(\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{3+}) = 0.10 \text{ V}$ y $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.68 \text{ V}$, el Ti^{3+} es un reductor más fuerte que el Fe^{2+} por lo que se valorará primero como puede verse en la figura siguiente:

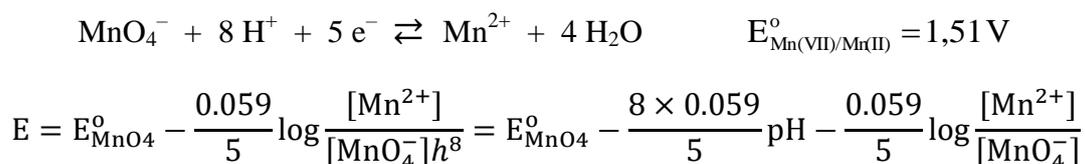


3. Efecto del medio sobre las curvas de valoración.

Las reacciones laterales se tratan evaluando los coeficientes de reacción lateral y obteniendo un potencial estándar condicional. Por ejemplo, para el par Fe(II)/Fe(III), como vimos en el Ejemplo 10 del tema 1:

$$E^{\circ'} = E^{\circ} - 0.059 \times \log \frac{\alpha_{\text{Fe(III)}}}{\alpha_{\text{Fe(II)}}} = E^{\circ} + 0.059 \times \log \frac{\alpha_{\text{Fe(II)}}}{\alpha_{\text{Fe(III)}}$$

El pH puede también afectar al potencial de forma directa como hemos visto en el par dicromato/Cr(III). En este caso, puede plantearse un potencial normal condicional o formal cuando se trabaja a pH constante. Por ejemplo, para la semirreacción del permanganato en medio suficientemente ácido:



Por lo que:

$$E_{\text{MnO}_4}^{\text{of}} = E_{\text{MnO}_4}^{\circ} - \frac{8 \times 0.059}{5} \text{pH}$$

El potencial formal coincide con el potencial estándar cuando $h = 1 \text{ M}$ ($\text{pH}=0$) y disminuye a medida que aumenta el pH. Esto permite modificar el sentido de muchas reacciones redox cambiando el pH. Sin embargo, hay que tener en cuenta que un aumento del pH puede dar lugar a otras reacciones laterales o incluso cambiar la naturaleza de la semireacción que tiene lugar si el sistema posee varios estados de oxidación, como veremos posteriormente en el caso del permanganato.

Una aplicación importante de las reacciones laterales es la estabilización de estados de oxidación. Por ejemplo, el Cu(I) es inestable pues se dismuta:



Pero en presencia de yoduro el Cu(I) se estabiliza por la precipitación del CuI:



Esto hace que el Cu(II) sea más oxidante y pueda oxidar el yoduro a yodo.

Ejercicio 1. Para la determinación de nitrito se ha propuesto la valoración de un volumen de disolución de permanganato de concentración conocida con la disolución de nitrito problema para evitar la descomposición del nitrito en medio ácido. Si se valora una alícuota de 20 mL de una disolución de permanganato 0.02 M con una disolución de nitrito 0.05 M a $\text{pH}=2$:

- Justifica si es posible llevar a cabo la valoración en estas condiciones.
- Razona qué par redox habrá que utilizar para calcular el potencial antes y después del punto de equivalencia, y deduce las expresiones simplificadas para cada caso.
- Calcula el potencial cuando se han adicionado los siguientes volúmenes de valorante: (1) $\frac{1}{2} v_{\text{eq}}$, (2) v_{eq} , y (3) $v_{\text{eq}}+10 \text{ mL}$.

Datos: $E^{\circ}(\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2)=+0.94 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})=+1.51 \text{ V}$; $\text{pK}_a(\text{HNO}_2) = 3.15$

4. Detección del punto final.

La detección visual del punto final se lleva a cabo según las características de la reacción volumétrica y pueden ser:

Autoindicación: No se añade indicador. Si se utiliza un valorante intensamente coloreado, es posible percibirlo cuando aparece un pequeño exceso en la disolución valorada si esta es suficientemente incolora. El MnO_4^- (con un fuerte color violeta) al reaccionar con un reductor, se reduce a Mn^{2+} de color rosa pálido prácticamente incoloro. El primer exceso de permanganato colorea la disolución de violeta.

Los compuestos de yodo también tienen un color marrón que puede facilitar la detección del punto final. En la valoración de agua por el método de Karl-Fisher se emplea como valorante un complejo de yodo y piridina de color marrón intenso:



En el punto final el color pasa de amarillo a marrón. Para mejorar la detección visual se recomienda utilizar dos testigos del color antes del punto final y justo en el punto final. En la actualidad esta valoración se realiza con valoradores automáticos que llevan a cabo la detección del punto final amperométricamente.

Indicadores visuales de formación de complejos: Se añade una especie que forma un complejo coloreado. Este tipo de detección se emplea en los métodos volumétricos en los que interviene el yodo, cuyo exceso se detecta por la formación del complejo azul de triyoduro (I_3^-)-amilosa (se emplea para detectar la aparición o desaparición de yodo). Otro ejemplo es el uso de tiocianato, que se puede emplear en las valoraciones en las que interviene el Fe(III), con el que forma un complejo rojo.

Indicadores visuales redox: También puede utilizarse un indicador redox, cuyas formas oxidada y reducida tengan colores claramente diferentes. Ejemplos de este tipo de indicadores son compuestos orgánicos como la difenilamina que en presencia de oxidantes fuertes, se oxida irreversiblemente, dando lugar a difenilbencidina. La difenilbencidina, a su vez, puede ser oxidada reversiblemente a violeta de difenilbencidina, que presenta un color violeta intenso. Otro ejemplo es la ferroína, que es un complejo de Fe(II) con *o*-fenantrolina, que experimenta oxidación o reducción en un cierto intervalo de potencial:



Es un indicador reversible, que vira del rojo del complejo de Fe(III) al azul pálido (casi incoloro) del complejo de Fe(II).

Cuando ambas formas redox son coloreadas (**indicador bicolor**), se suele adoptar el criterio general de que una de las especies del par puede detectarse en presencia de la otra cuando la relación de concentraciones es 10:1 (aunque esta relación dependerá del contraste de colores). Así, por ejemplo, se verá claramente el color de la forma reducida cuando:

$$\frac{[\text{In}_{\text{red}}]}{[\text{In}_{\text{oxi}}]} > 10$$

y el de la forma oxidada cuando:

$$\frac{[\text{In}_{\text{red}}]}{[\text{In}_{\text{oxi}}]} < \frac{1}{10}$$

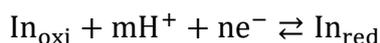
Por lo que el intervalo de viraje se encontrará entre:

$$\frac{1}{10} \leq \frac{[\text{In}_{\text{red}}]}{[\text{In}_{\text{oxi}}]} \leq 10$$

Sustituyendo estas proporciones en la ecuación de Nernst, se tiene:

$$E = E_{\text{In}}^{\circ} - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{In}_{\text{red}}]}{[\text{In}_{\text{oxi}}]} = E_{\text{In}}^{\circ} \pm \frac{0.059}{n}$$

Esta ecuación muestra el intervalo de viraje del indicador, que como puede verse, es independiente de la concentración del indicador. A pesar de ello, el indicador debe añadirse en una **cantidad suficientemente pequeña** para que el volumen de valorante gastado en el propio indicador sea despreciable y de lugar a un cambio de color instantáneo. En el caso de un indicador orgánico que intercambie también protones:



el intervalo de viraje será:

$$E = E_{\text{In}}^{\circ} - \frac{m}{n} 0.059\text{pH} \pm \frac{0.059}{n} = E_{\text{In}}^{\text{of}} \pm \frac{0.059}{n}$$

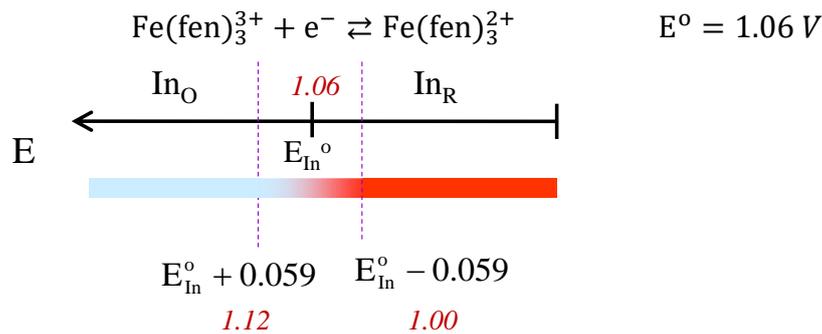
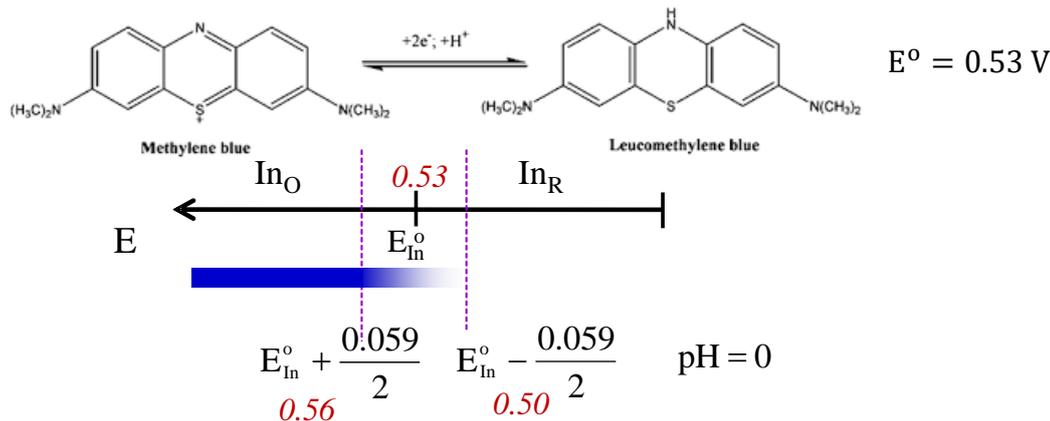
En los **indicadores monocolor**, en los que sólo una de las formas del indicador redox presenta color, o el color de una de las formas es mucho más intenso que la otra, el tratamiento exacto del potencial de viraje requiere tener en cuenta la concentración del indicador. Por ejemplo, si la forma coloreada es la forma reducida:

$$E = E_{\text{In}}^{\circ} - \frac{0.059}{n} \log \frac{D}{C - D}$$

donde C es la concentración total del indicador y D la cantidad mínima detectable de la forma coloreada.

En general, es importante mantener la concentración del indicador constante y lo más pequeña posible para evitar incertidumbre. Para simplificar se tratarán todos los indicadores como bicolor.

| Indicador | n | E_{In}° | Color Red | Color Oxi |
|--------------------------------|---|-------------------------|-----------|--------------|
| Azul de metileno | 2 | 0.53 | Incoloro | azul |
| Difenilamina | 2 | 0.76 | incoloro | violeta |
| Acido p-difenilamino sulfónico | 2 | 0.85 | incoloro | rojo-violeta |
| Ferroína | 1 | 1.06 | rojo | azul pálido |
| 5-nitroferroína | 1 | 1.25 | rojo | azul pálido |

Ferroína**Azul de metileno****Extensión del salto**

Al igual que en otras volumetrías evaluaremos el salto para un intervalo de error de un 1% alrededor del punto de equivalencia. Esta zona se encuentra entre el potencial antes del punto de equivalencia donde falta por valorar el 1% de la concentración de analito y un potencial posterior donde se ha añadido un exceso de 1% de valorante.

$$E_{-1\%} = E_{\text{Fe}}^\circ - 0.059 \times \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = E_{\text{Fe}}^\circ - 0.059 \times \log \frac{0.01 \times C_{\text{eq}}}{0.99 \times C_{\text{eq}}} \cong E_{\text{Fe}}^\circ + 0.059 \times 2$$

$$E_{+1\%} = E_{\text{Ce}}^\circ - 0.059 \times \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} = E_{\text{Ce}}^\circ - 0.059 \times \log \frac{C_{\text{eq}}}{0.01 \times C_{\text{eq}}} \cong E_{\text{Ce}}^\circ - 0.059 \times 2$$

y el salto será:

$$\text{Salto} = E_{+1\%} - E_{-1\%} = E_{\text{Ce}}^\circ - E_{\text{Fe}}^\circ - 0.059 \times 4$$

Si suponemos un indicador que intercambia un solo electrón, necesitamos al menos que:

$$E_{\text{Ce}}^\circ - E_{\text{Fe}}^\circ - 0.059 \times 4 > 0.059 \times 2$$

Por lo tanto:

$$E_{\text{Ce}}^\circ - E_{\text{Fe}}^\circ = \Delta E^\circ > 0.059 \times 6 = 0.354 \cong 0.4$$

lo que supone una constante volumétrica de:

$$\log K_v > \frac{\Delta E^\circ}{0.059} \cong 7$$

Vemos que el factor que más influye en el salto es la diferencia entre los potenciales formales de los sistemas redox implicados. Respecto a la concentración, aunque en este tipo de reacciones no influye y, por lo tanto, el salto no se ve afectado

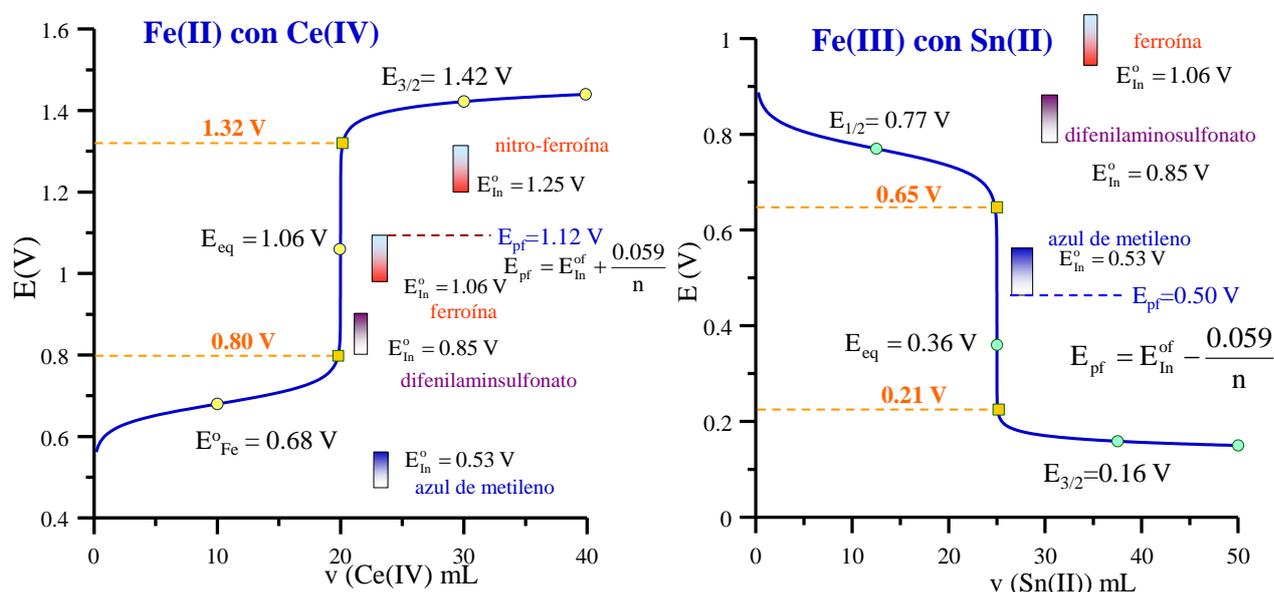
por la dilución, en la práctica, los métodos volumétricos basados en procesos redox no se aplican a concentraciones inferiores a 10^{-3} – 10^{-4} M, debido a que al disminuir la concentración aumenta el error introducido por el indicador ya que el indicador se valora junto con la muestra y será difícil introducirlo en concentración despreciable respecto a la concentración del problema. Por otra parte, si se utiliza detección instrumental, el equilibrio redox se establece con lentitud.

Cuando se valoran mezclas, el salto también estará definido por los potenciales estándar de cada especie. Por ello, si se valoran dos reductores con un oxidante, para que puedan observarse dos saltos, la diferencia de potencial entre las sustancias que se valoran debe ser $\Delta E^{\circ} > 0.4$ V y el mismo valor entre el valorante y la sustancia que se valora en segundo lugar.

Selección del indicador

En la elección del indicador más apropiado para una volumetría redox se aplican los mismos principios que para las volumetrías ácido–base pero considerando el potencial en lugar del pH. Por ello, debe considerarse el intervalo de potencial de viraje del indicador, el potencial del punto de equivalencia, la magnitud del salto de potencial en la valoración y si se valora un reductor con un oxidante o viceversa.

Cuando se valora un reductor con un oxidante, el potencial aumenta durante la valoración y el punto final se encontrará en la parte alta del intervalo de viraje del indicador. Por otra parte, si se valora un oxidante con un reductor, el potencial disminuirá durante la valoración y el punto final vendrá marcado por el extremo inferior del intervalo de viraje del indicador. Finalmente, para que el cambio de color sea instantáneo, el intervalo de potencial de viraje del indicador seleccionado debe incluirse en la zona del salto de la curva de valoración, y preferiblemente hallarse cercano al punto de equivalencia. En las volumetrías con un salto de potencial grande el punto de equivalencia podrá indicarse fácilmente con distintos indicadores, mientras que si el salto es pequeño, la elección del indicador estará mucho más limitada. A continuación se muestran dos ejemplos, indicando los límites de potencial para un error inferior al 1% en cada salto:



5. Error de valoración.

Al igual que en las otras volumetrías, cuando se determina la concentración de valorado, el error de valoración se calcula con la ecuación siguiente:

$$E_r (\%) = \frac{V_{pf} - V_{eq}}{V_{eq}} \times 100$$

donde v_{pf} y v_{eq} son los volúmenes de valorante necesarios para alcanzar el punto final y el punto de equivalencia. La diferencia con respecto a otras volumetrías radica en el cálculo del volumen en el punto final, que se llevará a cabo utilizando la ecuación de Nernst correspondiente al sistema redox que se halle en exceso en el punto final. Si el potencial en el punto final está antes del punto de equivalencia se utilizará la ecuación del valorado y si esta después la del valorante. Si coincide con el punto de equivalencia el error será cero.

Problema 6. Se valoran 20 mL de Fe(II) 0.1 M con Ce(IV) 0.1 M en medio sulfúrico 1 M. Calcula el error cometido si se utiliza nitro-*o*-fenantrolina ($E_{In}^0 = 1.25$ V, $n=1$) como indicador. Propón otros indicadores adecuados para esta valoración y calcula el error que implicaría su utilización.

Volumen de equivalencia: $v_{eq} = 20$ mL

Como vimos, en esta valoración, $v_{eq} = 20$ mL y $E_{eq} = 1.06$ V.

Como se valora el reductor con el oxidante, el potencial crece durante la valoración por lo tanto el potencial en el punto final será:

$$E_{pf} = E_{In}^0 + 0.059 = 1.309 \text{ V}$$

que se encuentra en la zona de exceso del valorante. Por lo tanto el volumen final:

$$E_{pf} = 1.309 = E_{Ce}^0 - 0.059 \log \frac{C_{Fe}^0 \times V_o}{C_{Ce}^0 \times v_f - C_{Fe}^0 \times V_o}$$

Sustituyendo y despejando:

$$10^{\frac{1.44 - 1.309}{0.059}} = 166.1 = \frac{0.1 \times 20}{0.1 \times v_f - 0.1 \times 20}$$

Finalmente:

$$v_{pf} = 0.00602 = 20 + \frac{20}{166.1} = 20.12 \text{ mL}$$

Por lo tanto el error será:

$$E_r (\%) = \frac{v_{pf} - v_{eq}}{v_{eq}} \times 100 = \frac{20.12 - 20}{20} \times 100 = 0.60\%$$

Dado que el punto de equivalencia se encuentra a 1.06 V el indicador más adecuado sería la ferroína cuyo $E_{In}^0 = 1.06$ V y el E_r sería 1.119 V, más cercano al punto de equivalencia y, además, más centrado en el salto vertical, por lo que el cambio de color sería más instantáneo.

Si aplicamos la curva de valoración:

$$R_{\text{Ce}} = 10^{\frac{E_{\text{Ce}}^{\circ} - E}{0.059}} = 10^{\frac{1.44 - 1.309}{0.059}} = 166.1$$

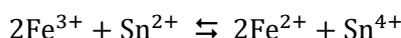
$$R_{\text{Fe}} = 10^{\frac{E_{\text{Fe}}^{\circ} - E}{0.059}} = 10^{\frac{0.68 - 1.309}{0.059}} = 10^{-10.7}$$

$$v_{\text{pf}} = V_0 \frac{C_{\text{Fe}}^{\circ}}{C_{\text{Ce}}^{\circ}} \frac{1 + R_{\text{Ce}}}{(1 + R_{\text{Fe}})R_{\text{Ce}}} = 20 \frac{0.1}{0.1} \frac{167.1}{166.1} = 20.12 \text{ mL}$$

que como vemos da el mismo resultado.

Problema 5. Determinar el error esperado debido al indicador en la valoración de Fe(III) con Sn(II), utilizando fenosafranina como indicador. Considerar que el pH se mantiene igual a cero. **Datos:** $E^{\circ}(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0.15 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{In}^{+}/\text{H}_2\text{In}^{+}) = 0.28 \text{ V}$

Tal como se vio en el problema 3, la reacción volumétrica es:



La curva de valoración exacta se obtiene de forma similar a la del problema 1, pero en este caso el valorante es el reductor:

$$\frac{C_{\text{Sn}}^{\circ} \times v}{1 + R_{\text{Sn}}} = \frac{R_{\text{Fe}}}{1 + R_{\text{Fe}}} \frac{C_{\text{Fe}}^{\circ} \times V_0}{2}$$

$$v = V_0 \frac{C_{\text{Fe}}^{\circ}}{2C_{\text{Sn}}^{\circ}} \frac{(1 + R_{\text{Sn}})R_{\text{Fe}}}{1 + R_{\text{Fe}}} = v_{\text{eq}} \frac{(1 + R_{\text{Sn}})R_{\text{Fe}}}{1 + R_{\text{Fe}}}$$

El error será:

$$E_r(\%) = \frac{v_{\text{pf}} - v_{\text{eq}}}{v_{\text{eq}}} \times 100 = \left(\frac{(1 + R_{\text{Sn}})R_{\text{Fe}}}{1 + R_{\text{Fe}}} - 1 \right) 100$$

El indicador virará en su extremo reducido, luego:

$$\text{In}^{+} + 2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{In}^{+}$$

$$E = E_{\text{In}}^{\circ} - \frac{2}{2} 0.059 \times \text{pH} - \frac{0.059}{2} = 0.25 \text{ V}$$

Por lo tanto:

$$R_{\text{Sn}} = 10^{2 \times \frac{E_{\text{Sn}}^{\circ} - E}{0.059}} = 10^{2 \times \frac{0.15 - 0.25}{0.059}} = 10^{-3.39}$$

$$R_{\text{Fe}} = 10^{\frac{E_{\text{Fe}}^{\circ} - E}{0.059}} = 10^{\frac{0.77 - 0.25}{0.059}} = 10^{8.81}$$

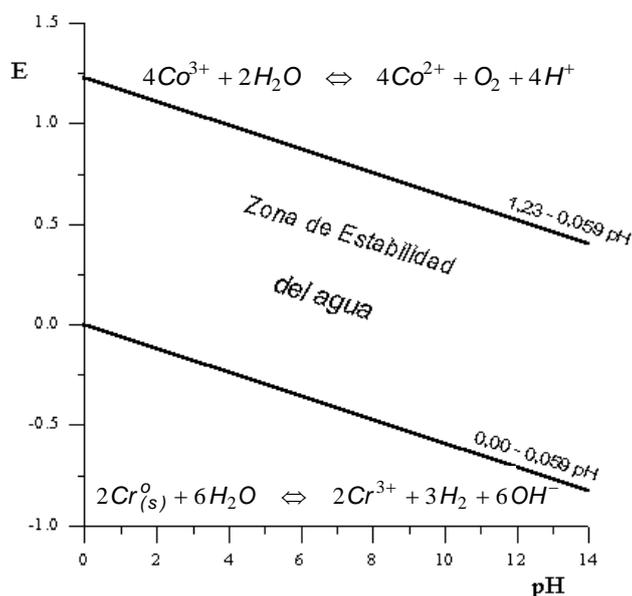
$$E_r(\%) = \left(\frac{(1 + 10^{-3.39})10^{8.81}}{1 + 10^{8.81}} - 1 \right) 100 = 0.04 \%$$

Ejercicio 2. Calcula el error que se cometerá en la valoración de 25 mL de peróxido de hidrógeno 0.1 M con Ce(IV) 0.2 M, en medio HClO₄ 1 M, utilizando un indicador con un potencial normal de 0.80 V que intercambia 2 electrones y que cambia de color cuando [In,ox]/[In,red] = 5. Debe considerarse que la concentración de ácido perclórico y el pH se mantienen constantes durante toda la valoración y que el oxígeno formado permanece en la disolución.

Datos: $E^{\circ}(\text{O}_2(\text{ac})/\text{H}_2\text{O}_2) = +0.76 \text{ V}$; $E^{\circ}(\text{Ce(IV)}/\text{Ce(III)}) = +1.70 \text{ V}$

6. Aplicaciones

Como se trabaja en disoluciones acuosas, es interesante considerar la zona de estabilidad de las sustancias oxidantes y reductoras en agua, como se muestra en la figura siguiente. Además, habrá que considerar que oxígeno del aire puede disolverse en el agua oxidando a las sustancias reductoras y reduciendo su la estabilidad. Por ello, entre los métodos volumétricos es más usual valorar con disoluciones patrón de un reactivo oxidante que con disoluciones patrón de un reactivo reductor. Para analizar sustancias oxidadas se prefiere utilizar un método indirecto. Por ejemplo, para determinar Fe^{3+} , éste se reduce previamente a Fe^{2+} , que se valora con un oxidante fuerte. Los oxidantes más utilizados son MnO_4^- , Ce(IV) , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ y yodo. Aunque algunas especies como el MnO_4^- y el Ce(IV) deberían oxidar al agua, muestran estabilidad por causas cinéticas.



Sustancias patrón tipo primario: Las más utilizadas son

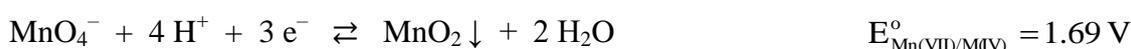
- Oxidantes: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, KIO_3 , I_2
- Reductores: $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, As_2O_3 , $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Disoluciones patrón oxidantes

Permanganato: El MnO_4^- es muy utilizado pues es un oxidante fuerte, económico y de color violeta intenso lo que permite la detección del punto final sin indicador. La reducción del MnO_4^- es compleja y depende del pH. A pH suficientemente ácido:



En medio neutro, débilmente ácido o alcalino:



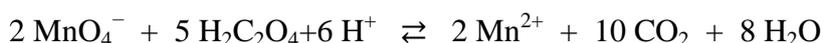
En medio fuertemente alcalino:



Se utiliza preferentemente en medio muy ácido con H_2SO_4 (no HCl pues tiende a oxidar lentamente el Cl^- a cloro). Las disoluciones no son completamente estables y oxidan lentamente al agua:

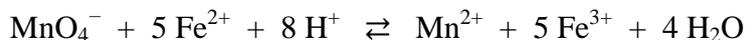


Esta reacción es catalizada por el MnO_2 formado, por ello al preparar una disolución de permanganato, hay que hervir, dejar sedimentar y filtrar el MnO_2 formado con un filtro de vidrio sinterizado y guardar sin diluir en frasco color topacio puesto que la luz también favorece la reacción. Finalmente, las disoluciones de permanganato se deben estandarizar frente a As_2O_3 o $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ preferentemente:

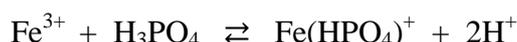


Esta reacción tiene un mecanismo complejo y es lenta al principio pero el Mn^{2+} actúa como catalizador. Para que se produzca de forma estequiométrica se recomienda disolver el oxalato en sulfúrico 1 M, añadir sobre el 95 % del permanganato necesario y dejar que reaccione hasta que desaparezca el color rosa, calentar a $60\text{ }^\circ\text{C}$ y valorar lentamente hasta persistencia de color débil durante 30 segundos. El color tiende a desaparecer por reacción del permanganato en exceso con el ion Mn(II) . La valoración directa en caliente entre $60\text{-}80^\circ\text{C}$ también es aceptable aunque da resultados sobre 0.2-0.3 % más altos.

El MnO_4^- también puede valorarse utilizando como patrón Fe(II) :



Las disoluciones de Fe(II) se oxidan a Fe(III) , por lo que deben utilizarse inmediatamente. Además es conveniente añadir H_3PO_4 :



pues el complejo de Fe(III) es incoloro. De esta forma se enmascara el color amarillo del Fe^{3+} , que molesta la observación del cambio de color en el punto final.

Cerio(IV): Se puede obtener a partir de $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ sptp . Si se utiliza $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, no sptp, pero mucho más barato, se debe estandarizar frente a oxalato, Fe(II) o As_2O_3 con OsO_4 o I^- como catalizador. El As_2O_3 se disuelve en medio básico y rápidamente se añade sulfúrico 3 M y se valora:



Las reacciones con Ce(IV) se realizan a $\text{pH} < 1$ pues a pH más altos precipitan sales básicas y el hidróxido de cerio. Se utiliza ácido sulfúrico en lugar de HCl pues el cloruro se oxida a cloro lentamente. Aunque puede utilizarse en valoraciones donde exista cloruro pues la reacción es lenta salvo a temperatura de ebullición. Se puede utilizar en la mayoría de valoraciones en lugar del permanganato. Un indicador muy adecuado es la ferroína.

Dicromato: El $K_2Cr_2O_7$ es un sptp. Las disoluciones acuosas son muy estables. Se utiliza en disoluciones ácidas pues en medio neutro básico el potencial se reduce rápidamente y además precipita el hidróxido de Cr(III). Puede utilizarse en presencia de Cl^- pues sólo lo oxida a cloro a temperaturas y concentraciones altas. El indicador más utilizado es el difenilaminosulfonato de sodio.

Yodo: A partir de I_2 sptp, o de I_2 reactivo. En este caso se estandariza la disolución frente a As_2O_3 o a una disolución patrón de tiosulfato. El I_2 reactivo pesado se coloca en un vaso junto con KI y se disuelve en agua. Si se utiliza I_2 sptp debe añadirse sobre disolución de KI exactamente pesada y volver a pesar, pues el yodo sublima al pesarlo e introduce errores. La disolución debe guardarse en vidrio borosilicatado y protegerse de la luz y del aire pues el O_2 oxida el yoduro a yodo lentamente. En medio básico el yodo dismuta a yoduro y yodato.

Disoluciones patrón reductoras

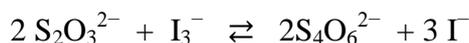
Se utilizan Fe(II), Ti(III) y Cr(II), aunque las disoluciones son poco estables. También oxalato o formiato en combinación con permanganato y tiosulfato en combinación con yodo.

Las disoluciones de **Fe(II)** se pueden preparar a partir de la sal de Mohr ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$) o de la sal de Oesper ($Fe(C_2H_4NH_3)(SO_4)_2 \cdot 4 H_2O$), aunque estos reactivos poseen el inconveniente de estar hidratados y sólo se utilizan cuando no se necesita mucha exactitud en el análisis. Las disoluciones de Fe(II) deben prepararse en medio H_2SO_4 diluido donde son más estables a la oxidación por el oxígeno del aire. También es usual añadir ácido fosfórico que forma un complejo incoloro con el Fe(III) y reduce el potencial del par Fe(III)/Fe(II) aumentando el salto de la curva de valoración y mejorando el punto final de los indicadores redox usuales. Aunque se puede utilizar en valoraciones directas con Fe(II) lo más usual es añadir un exceso y valorar por retroceso el Fe(II) remanente.

El **tiosulfato** sódico ($Na_2S_2O_3$) no es patrón primario, se estandariza frente a yodo preparado a partir de KIO_3 o $K_2Cr_2O_7$ sptp y KI en exceso, por ejemplo:



La disolución de triyoduro recién formado se valora con tiosulfato:

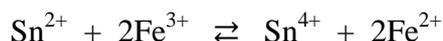


Las disoluciones de tiosulfato pueden conservarse en medio ligeramente básico con un bactericida como benzoato pues las bacterias son la principal causa de descomposición a este pH. En medio ácido se dismuta a sulfito y azufre, además la luz y algunos metales catalizan la oxidación por el oxígeno del aire. Por ello se debe hervir el agua para eliminar el CO_2 y el O_2 antes de preparar la disolución. En medio suficientemente básico se dismuta a sulfato y sulfuro.

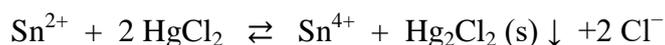
Agentes oxidantes o reductores previos

Se emplean para convertir completamente el analito a un estado de oxidación adecuado. Estos reactivos deben dar una reacción rápida, cuantitativa, suficientemente selectiva y debe poderse eliminar fácilmente el exceso de reactivo o los productos que interfieran. Se han utilizado reactivos gaseosos, en disolución y sólidos.

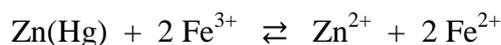
- *Reductores*: El SnCl_2 se utiliza en disolución muy ácida recién preparado, por ejemplo para la reducción del Fe(III):



el exceso de Sn(II) se elimina por reducción del cloruro mercuríco:

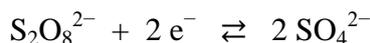


También se utilizan columnas de reducción en las que se empaqueta un reductor sólido. El reductor de Jones emplea una amalgama de Zn(Hg) y el de Walden Ag:



El reductor en fase gas más utilizado es el H_2S .

- *Oxidantes*: peroxidisulfato amónico y H_2O_2 , en ambos casos el exceso se elimina hirviendo



El NaBiO_3 es un oxidante fuerte insoluble que se añade sólido, se hierve la disolución y se separa el exceso por filtración.

Los gases oxidantes más utilizados son el ozono, el cloro y el bromo.

Determinaciones mediante valoraciones directas

Con disoluciones patrón de permanganato o Ce(IV) pueden valorarse directamente muchos metales en su estado reducido como Fe(II), Mo(III), Sn(II), As(III), etc... De forma similar pueden valorarse otras especies como H_2O_2 , oxalato o nitrito. El Fe(II) puede determinarse también con una disolución patrón de dicromato utilizando difenilamina o ácido difenilaminosulfónico como indicador.

Las disoluciones de I_2 patrón (yodimetrías o valoraciones con yodo) permiten la valoración directa de sulfito, SO_2 , tiosulfato, sulfuro y vitamina C entre otras especies. La oxidación de dióxido de azufre por el yodo en medio no acuoso (piridina o derivados), se utiliza para determinar agua por el método de Karl-Fisher.

Determinaciones mediante valoraciones por retroceso

Si existen problemas cinéticos o de indicador se añade exceso de oxidante o reductor patrón que se valora con reductor u oxidante patrón respectivamente. Suelen utilizarse las parejas ácido oxálico/permanganato, Fe(II)/permanganato, Fe(II)/dicromato y tiosulfato/yodo.

Este método puede aplicarse para determinar la demanda química de oxígeno con dicromato y Fe(II) o con permanganato y oxalato. También pueden determinarse oxidantes fuertes como el bromato añadiendo exceso de reductor (Fe^{2+} , oxalato o arsenito) y valorar el exceso con permanganato. Finalmente, puede añadirse un exceso de yodo y valorarlo con tiosulfato para determinar vitamina C.

Determinaciones indirectas

Se puede añadir un oxidante en exceso que produzca una forma reducida valorable, por ejemplo para determinar molibdeno, primero se reduce con el reductor de Jones:



y se recoge en exceso de Fe(III):



El Fe(II) se valora con permanganato, Ce(IV) o dicromato.

También pueden determinarse de forma indirecta sustancias que precipitan con un reductor. Así, Ca^{2+} , Ag^+ o Zn^{2+} se precipitan con oxalato, se separa, se lava se disuelve en ácido y se valora el oxalato con MnO_4^- . De igual forma, las sustancias que precipitan con cromato, como el plomo, pueden determinarse indirectamente.

Muchos compuestos de interés reaccionan con yoduro para producir yodo que se valora con una disolución patrón de tiosulfato (yodometrías o valoración de yodo):



El yodo formado se valora finalmente con una disolución de tiosulfato.

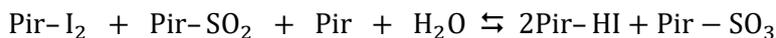
Una de las ventajas de los métodos en los que interviene el yodo es la facilidad y sensibilidad con que se detecta el punto final. Si las disoluciones que se valoran son incoloras, el punto final puede detectarse por la aparición/desaparición del color amarillo del triyoduro (I_3^-). Con disoluciones coloreadas o concentraciones bajas de yodo, se debe utilizar un indicador. El indicador más común es la β -amilosa del almidón que está compuesta por una larga cadena helicoidal de glucosas entre las que se fija el triyoduro produciendo un color azul oscuro. El almidón no debe emplearse en medio fuertemente ácido, donde se descompone. Cuando el almidón no puede utilizarse se añade tetracloruro de carbono o cloroformo que extrae el yodo dando un color violeta-rosado a la capa orgánica.

Las yodometrías tienen numerosas aplicaciones como la determinación de Cu(II), la determinación de azúcares reductores, determinación del índice de peróxidos o el índice de yodo de grasas y aceites, determinación de cloro activo en lejías, etc...

Ejemplos

Determinación de agua: Importante en laboratorios industriales, determinación de agua en disolventes, cereales, resinas,...El agente valorante (reactivo de Karl Fischer) es una mezcla de yodo, SO_2 , una

amina (piridina, imidazol,...) y un alcohol (metanol,...). Cuando se añade a una mezcla que contiene agua el I₂ oxida al SO₂:



el metanol se pone para que reaccione con el SO₃ y evitar que este lo haga con el agua:



El punto final se puede apreciar por autoindicación dado que el exceso de reactivo da color pardo, o mejor por detección electroquímica.

Demanda química de oxígeno: Se define como el oxígeno requerido para oxidar los contaminantes (preferentemente materia orgánica) presentes en un agua residual. Se evalúa mediante la oxidación con dicromato a reflujo y la valoración del exceso de dicromato con Fe(II). Se tiene en cuenta que 2 moles de dicromato equivalen a 3 de O₂. También con MnO₄⁻/oxalato (oxidabilidad al permanganato). Se expresa en mg O₂ / L.

Determinación de cobre: En medio ácido se produce la reacción:



el I₃⁻ liberado se valora con tiosulfato, lo que permite la determinación indirecta del cobre.

Referencias

C. Mongay, V. Cerdà. *Introducción a la Química Analítica*. Palma: Universitat de les Illes Balears, 2004.

I. M. Kolthoff, E. B. Sandell, E. J. Meehan, S. Bruckenstein. *Análisis Químico Cuantitativo*. 6ª edición. Buenos Aires: Nigar, 1985.

Ejercicio 3. Para determinar el grado alcohólico de una bebida se diluyen 10 mL de la misma en agua hasta 1 litro. Una alícuota de 15 mL se destila, recogiéndose el etanol destilado sobre 50 mL de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.015 M. A continuación, el exceso de dicromato consume 14.4 mL de Fe^{2+} 0.100 M.

- Escribe las reacciones que tienen lugar
- Calcula el contenido de etanol en la muestra expresando el resultado en grado alcohólico (g de etanol/100 mL).

Ejercicio 4. Para determinar el contenido de peróxido de hidrógeno en un desinfectante, se toma 20 mL de muestra y se adiciona 10 mL de permanganato 0.202 M. El exceso de permanganato se valora con $\text{Fe}(\text{II})$ 0.361 M, consumiéndose 8.2 mL:

- Escribe las reacciones que tienen lugar.
- Calcula la concentración de peróxido de hidrógeno en la muestra.
- Calcula el volumen de la disolución de permanganato que se consumiría si se llevara a cabo la determinación del peróxido de hidrógeno mediante una valoración directa.

Ejercicio 5. Se disuelve adecuadamente 3.0260 g de una muestra compuesta por una mezcla de carbonato de $\text{Ca}(\text{II})$, carbonato de $\text{Cu}(\text{II})$, e inertes. Se lleva a un matraz aforado de 250 mL. Se toma una alícuota de 50 mL de esta disolución y se le añade 1 g de KI, valorando el I_2 liberado con 23.3 mL de tiosulfato sódico de concentración 0.0467 M, utilizando almidón como indicador. Otra alícuota de 100 mL se trata adecuadamente con una disolución de oxalato amónico. El precipitado obtenido, después de calcinarlo a 1100°C , pesa 0.2463 g.

- Escribe las reacciones que tienen lugar en cada una de las determinaciones.
- Calcula los porcentajes de carbonato de cobre y carbonato de calcio en la muestra.

Ejercicio 6. Se tiene una muestra sólida que contiene KMnO_4 , K_2CrO_4 y sustancias inertes. Se pesa 0.2412 g de esta muestra, se disuelve y se añade un exceso de KI en medio ácido, produciéndose una cantidad estequiométrica de yodo. El yodo generado consume 29.5 mL de tiosulfato 0.100 M, cuando se emplea almidón como indicador.

- Escribe, convenientemente ajustadas, todas las reacciones que tienen lugar.
- Sabiendo que la muestra contiene un 7.9% de cromo, calcula el porcentaje de manganeso en la muestra.
- Supón que se pesa 0.2361 g de la muestra y se disuelve adecuadamente, y a continuación, el cromato se precipita con Ag^+ . Calcula la masa del precipitado obtenido.

Ejercicio 7. Para determinar la demanda química de oxígeno (DQO) en una muestra de agua residual, se toman 25 mL y se diluyen a 100 mL con agua desionizada. A continuación se toman 20 mL y se les adiciona 10 mL de disolución de permanganato potásico 0.150 M. Tras calentar a ebullición, se añaden 25 mL de una disolución de ácido oxálico 0.250 M. El exceso de ácido oxálico consume 14.5 mL de la misma disolución patrón de permanganato. Escribe todas las reacciones que tienen lugar y calcula la DQO, expresando el resultado en mg de O_2/L .

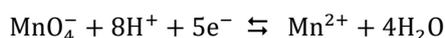
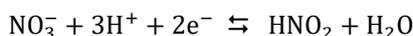
Tema 9. Soluciones a los ejercicios adicionales

Ejercicio 1. Para la determinación de nitrito se ha propuesto la valoración de un volumen de disolución de permanganato de concentración conocida con la disolución de nitrito problema para evitar la descomposición del nitrito en medio ácido. Si se valora una alícuota de 20 mL de una disolución de permanganato 0.02 M con una disolución de nitrito 0.05 M a pH=2:

- Justifica si es posible llevar a cabo la valoración en estas condiciones.
- Razona qué par redox habrá que utilizar para calcular el potencial antes y después del punto de equivalencia, y deduce las expresiones simplificadas para cada caso.
- Calcula el potencial cuando se han adicionado los siguientes volúmenes de valorante: (1) $\frac{1}{2} v_{eq}$, (2) v_{eq} , y (3) $v_{eq}+10$ mL.

Datos: $E^\circ(\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2)=+0.94$ V; $E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})=+1.51$ V; $\text{pK}_a(\text{HNO}_2) = 3.15$

a) Se calculan los potenciales condicionales o formales. Para ello ajustamos las semirreacciones (Ver ejercicio 2 del Tema 0):



Por lo tanto:

$$E = E_{\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2}^\circ - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{HNO}_2]}{[\text{NO}_3^-]h^3}$$

$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ - \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-]h^8}$$

A pH=2 consideraremos que el ácido nitroso está completamente protonado pues $\text{pK}_a=3.15$, sustituyendo $h=10^{-2}$ en las ecuaciones de Nernst, se obtienen los potenciales formales:

$$E_{\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2}^{\circ'} = 0.94 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{10^{-3 \times 2}} = 0.76 \text{ V}$$

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\circ'} = 1.51 - \frac{0.059}{5} \log \frac{1}{10^{-8 \times 2}} = 1.32 \text{ V}$$

Finalmente como:

$$\Delta E^{\circ'} = 1.32 - 0.76 = 0.56 > 0.4 \text{ V}$$

La valoración será suficientemente cuantitativa y podrá llevarse a cabo a pH=2.

Nota: a pH=2, menos del 7 % de ácido nitroso esta disociado:

$$[\text{HNO}_2] = \frac{10^{3.15-2}}{1 + 10^{3.15-2}} [\text{HNO}_2]_0 = 0.934 [\text{HNO}_2]_0$$

A pH más elevado este efecto se tiene en cuenta sustituyendo esta expresión en la ecuación de Nernst del nitrito.

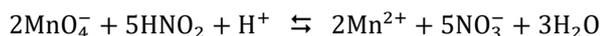
a) A pH=2 las ecuaciones de Nernst de permanganato y nitrito pueden ponerse como:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1.32 - \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-]}$$

$$E_{\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2} = 0.76 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{HNO}_2]}{[\text{NO}_3^-]}$$

Las ecuaciones simplificadas para calcular el potencial se obtienen aplicando la simplificación del **reactivo limitante**. En cada momento hay que utilizar el par redox del reactivo que queda en exceso, pues el par del reactivo limitante queda indefinido ya que su concentración aproximada es cero. En una valoración, **antes del punto de equivalencia el reactivo limitante es el valorante** y **después del punto de equivalencia el valorado**. Por lo tanto, como valoramos permanganato con nitrito, tendremos que antes del punto de equivalencia el par en exceso es $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ y después del punto de equivalencia el par en exceso es $\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$

A partir de las semirreacciones se ajusta la reacción volumétrica:



Los balances de grado de avance de la reacción serán:

$$[\text{MnO}_4^-] = C_{\text{MnO}_4^-} - 2x$$

$$[\text{HNO}_2] = C_{\text{HNO}_2} - 5x$$

$$[\text{Mn}^{2+}] = 2x$$

$$[\text{NO}_3^-] = 5x$$

Como se valora el permanganato con el nitrito:

$$C_{\text{MnO}_4^-} = C_{\text{MnO}_4^-}^0 \frac{V_0}{V_0 + v} \qquad C_{\text{HNO}_2} = C_{\text{HNO}_2}^0 \frac{v}{V_0 + v}$$

Antes del punto de equivalencia el reactivo limitante es el nitrito, luego:

$$x = \frac{C_{\text{HNO}_2}}{5}$$

por lo tanto:

$$[\text{MnO}_4^-] = C_{\text{MnO}_4^-} - \frac{2}{5}C_{\text{HNO}_2}$$

$$[\text{Mn}^{2+}] = \frac{2}{5}C_{\text{HNO}_2}$$

y el potencial:

$$E = 1.32 - \frac{0.059}{5} \log \frac{\frac{2}{5}C_{\text{HNO}_2}}{C_{\text{MnO}_4^-} - \frac{2}{5}C_{\text{HNO}_2}}$$

finalmente, considerando la dilución:

$$E = 1.32 - \frac{0.059}{5} \log \frac{0.4 \times C_{\text{HNO}_2}^0 \times v}{C_{\text{MnO}_4^-}^0 \times V_0 - 0.4 \times C_{\text{HNO}_2}^0 \times v}$$

Después del punto de equivalencia el reactivo limitante es el permanganato:

$$x = \frac{C_{\text{MnO}_4^-}}{2}$$

De los balances:

$$[\text{HNO}_2] = C_{\text{HNO}_2} - \frac{5}{2}C_{\text{MnO}_4^-}$$

$$[\text{NO}_3^-] = \frac{5}{2}C_{\text{MnO}_4^-}$$

Sustituyendo en su ecuación de Nernst:

$$E = 0.76 - \frac{0.059}{2} \log \frac{C_{\text{HNO}_2} - \frac{5}{2}C_{\text{MnO}_4^-}}{\frac{5}{2}C_{\text{MnO}_4^-}}$$

Finalmente, considerando la dilución:

$$E = 0.76 - \frac{0.059}{2} \log \frac{C_{\text{HNO}_2}^0 \times v - 2.5 \times C_{\text{MnO}_4^-}^0 \times V_0}{2.5 \times C_{\text{MnO}_4^-}^0 \times V_0}$$

Nota: como las concentraciones iniciales están relacionadas mediante el volumen de equivalencia:

$$\frac{C_{\text{MnO}_4^-}^0 \times V_0}{2} = \frac{C_{\text{HNO}_2}^0 \times v_{\text{eq}}}{5}$$

Las ecuaciones anteriores también podrían ponerse como:

$$\text{Antes del punto de equivalencia: } E = 1.32 - \frac{0.059}{5} \log \frac{v}{v_{\text{eq}} - v}$$

$$\text{Después del punto de equivalencia: } E = 0.76 - \frac{0.059}{2} \log \frac{v - v_{\text{eq}}}{v_{\text{eq}}}$$

c) Se calcula el volumen de equivalencia:

$$v_{\text{eq}} = \frac{5}{2} \times \frac{C_{\text{MnO}_4^-}^0 \times V_0}{C_{\text{HNO}_2}^0} = \frac{5}{2} \times \frac{0.02 \times 20}{0.05} = 20 \text{ mL}$$

(1) $v = \frac{1}{2} v_{\text{eq}} = 10 \text{ mL}$. Exceso de valorado, luego:

$$E_{1/2} = 1.32 - \frac{0.059}{5} \log \frac{0.4 \times 0.05 \times 10}{0.02 \times 20 - 0.4 \times 0.05 \times 10} = 1.32 \text{ V}$$

Este es el punto de semiequivalencia donde se ha valorado la mitad del permanganato, como la relación entre permanganato y Mn^{2+} es 1:1, $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}]$ y:

$$E_{1/2} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\text{O}'}$$

(2) $v_{\text{eq}} = 20 \text{ mL}$. En el punto de equivalencia se han añadido los reactivos en proporciones estequiométricas y ambos se habrán consumido, quedando ambas ecuaciones de Nernst indefinidas. Pero multiplicando cada ecuación por el número de electrones que intercambian:

$$5 \times E_{\text{eq}} = 5 \times E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\text{O}'} - 0.059 \times \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-]}$$

$$2 \times E_{\text{eq}} = 2 \times E_{\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2}^{\text{O}'} - 0.059 \times \log \frac{[\text{HNO}_2]}{[\text{NO}_3^-]}$$

y sumando:

$$7 \times E_{\text{eq}} = 5 \times E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\text{O}'} + 2 \times E_{\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2}^{\text{O}'} - 0.059 \times \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-]} \frac{[\text{HNO}_2]}{[\text{NO}_3^-]}$$

Como en el punto de equivalencia tanto reactivos como productos están en proporciones estequiométricas:

$$\frac{[\text{MnO}_4^-]}{2} = \frac{[\text{HNO}_2]}{5}$$

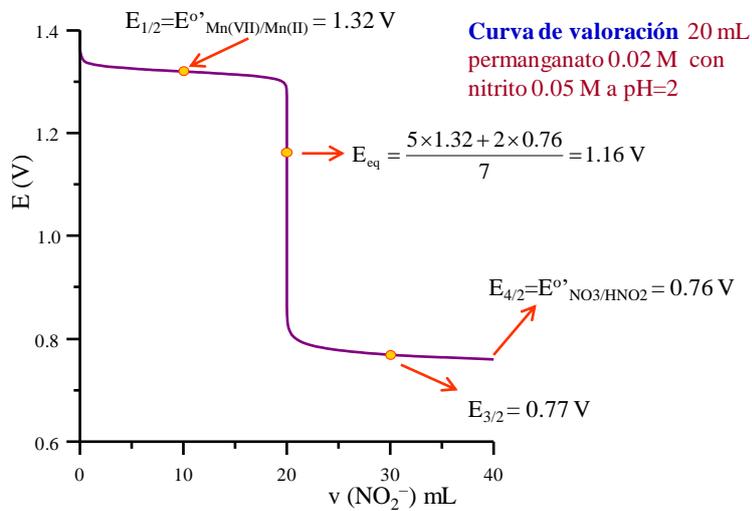
$$\frac{[\text{Mn}^{2+}]}{2} = \frac{[\text{NO}_3^-]}{5}$$

Sustituyendo y operando:

$$E_{\text{eq}} = \frac{5 \times E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\text{O}'} + 2 \times E_{\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2}^{\text{O}'}}{7} = \frac{5 \times 1.32 + 2 \times 0.76}{7} = 1.16 \text{ V}$$

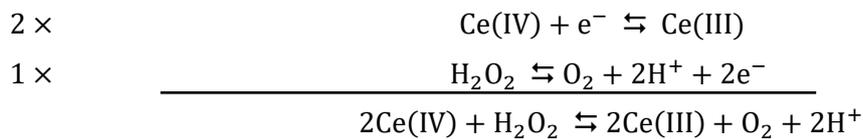
(3) $v = v_{eq} + 10 = 30$ mL. Exceso de valorante, luego:

$$E = 0.76 - \frac{0.059}{2} \log \frac{0.05 \times 30 - 2.5 \times 0.02 \times 20}{2.5 \times 0.02 \times 20} = 0.77 \text{ V}$$



Ejercicio 2. Calcula el error que se cometerá en la valoración de 25 mL de peróxido de hidrógeno 0.1 M con Ce(IV) 0.2 M, en medio HClO₄ 1 M, utilizando un indicador con un potencial normal de 0.80 V que intercambia 2 electrones y que cambia de color cuando $[In,ox]/[In,red] = 5$. Para simplificar, se considera que la concentración de ácido perclórico y el pH se mantienen constantes durante toda la valoración y que el oxígeno formado permanece en la disolución. **Datos:** $E^{\circ}(O_2/H_2O_2) = +0.76 \text{ V}$; $E^{\circ}(Ce(IV)/Ce(III)) = +1.70 \text{ V}$

La reacción volumétrica es:



El volumen en el punto de equivalencia será:

$$\frac{n_{Ce(IV)}}{2} = n_{H_2O_2} \quad \rightarrow \quad v_{eq} = \frac{2 \times C_{H_2O_2}^0 \times V_0}{C_{Ce(IV)}^0} = \frac{2 \times 0.1 \times 25}{0.2} = 25 \text{ mL}$$

Para obtener el volumen de valorante en el punto final debemos conocer el potencial en el punto de equivalencia:

$$\begin{aligned} 1 \times E_{eq} &= 1 \times 1.70 - 0.059 \times \log \frac{[Ce(III)]}{[Ce(IV)]} \\ 2 \times E_{eq} &= 2 \times 0.76 - 0.059 \times \log \frac{[H_2O_2]}{[O_2] \times h^2} \end{aligned}$$

Sumando, y considerando que $h=1 \text{ M}$:

$$E_{eq} = \frac{1.70 + 2 \times 0.76}{3} - \frac{0.059}{3} \times \log \frac{[Ce(III)] [H_2O_2]}{[Ce(IV)] [O_2]}$$

Como en el punto de equivalencia:

$$\frac{[\text{Ce(IV)}]}{2} = [\text{H}_2\text{O}_2] \qquad \frac{[\text{Ce(III)}]}{2} = [\text{O}_2]$$

Sustituyendo:

$$E_{\text{eq}} = \frac{1.70 + 2 \times 0.76}{3} - \frac{0.059}{3} \times \log \frac{[\text{Ce(III)}] [\text{Ce(IV)}]/2}{[\text{Ce(IV)}] [\text{Ce(III)}]/2}$$

Luego:

$$E_{\text{eq}} = \frac{1.70 + 2 \times 0.76}{3} = 1.073 \text{ V}$$

Ahora necesitamos obtener el potencial en el punto final a partir de la ecuación del indicador:

$$E_{\text{pf}} = 0.80 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Ind, red}]}{[\text{Ind, oxi}]} = 0.80 - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{5} = 0.82 \text{ V}$$

Como se valora con un oxidante el potencial crece durante la valoración y como $E_{\text{pf}} < E_{\text{eq}}$, el punto final estará antes del punto de equivalencia, luego debemos utilizar la ecuación de Nernst del valorado para obtener el volumen en el punto final:

$$E = 0.76 - \frac{0.059}{2} \times \log \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{O}_2] \times h^2}$$

Primero pondremos las concentraciones en el equilibrio en función de las concentraciones iniciales y los volúmenes. Aplicando los balances de grado de avance de la reacción a la reacción volumétrica:

$$[\text{Ce(IV)}] = C_{\text{Ce(IV)}} - 2x = 0 \qquad x = \frac{C_{\text{Ce(IV)}}}{2}$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = C_{\text{H}_2\text{O}_2} - x = C_{\text{H}_2\text{O}_2} - \frac{C_{\text{Ce(IV)}}}{2}$$

$$[\text{O}_2] = x = \frac{C_{\text{Ce(IV)}}}{2}$$

Como se valora el peróxido de hidrógeno con el Ce(IV):

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 \frac{V_0}{V_0 + v} \qquad C_{\text{Ce(IV)}} = C_{\text{Ce(IV)}}^0 \frac{v}{V_0 + v}$$

Sustituyendo y recordando que $h = 1 \text{ M}$:

$$E = 0.76 - \frac{0.059}{2} \times \log \frac{2 \times C_{\text{H}_2\text{O}_2}^0 \times V_0 - C_{\text{Ce(IV)}}^0 \times v}{C_{\text{Ce(IV)}}^0 \times v}$$

El volumen en el punto final será:

$$0.82 = 0.76 - \frac{0.059}{2} \times \log \frac{2 \times 0.1 \times 25 - 0.2 \times v_{\text{pf}}}{0.2 \times v_{\text{pf}}}$$

$$\frac{25 - v_{\text{pf}}}{v_{\text{pf}}} = 10^{2 \times \frac{0.76 - 0.82}{0.059}} = 0.00925$$

Despejando:

$$V_{\text{pf}} = \frac{25}{1 + 0.00925} = 24.77 \text{ mL}$$

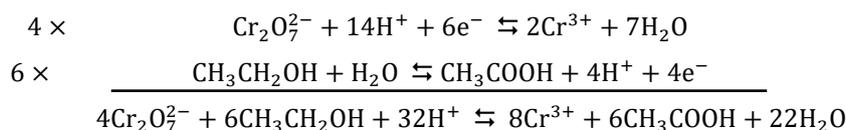
Y el error de la valoración si se acabase exactamente en el punto final:

$$E_r(\%) = \frac{V_{\text{pf}} - V_{\text{eq}}}{V_{\text{eq}}} \times 100 = \frac{24.77 - 25}{25} \times 100 = -0.92 \%$$

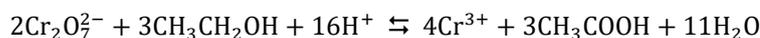
Ejercicio 3. Para determinar el grado alcohólico de una bebida se diluyen 10 mL de la misma en agua hasta 1 litro. Una alícuota de 15 mL se destila, recogiendo el etanol destilado sobre 50 mL de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.015 M. A continuación, el exceso de dicromato consume 14.4 mL de Fe^{2+} 0.100 M.

- Escribe las reacciones que tienen lugar
- Calcula el contenido de etanol en la muestra expresando el resultado en grado alcohólico (g de etanol/100 mL).

a) Una parte del dicromato reacciona con el etanol que se oxida a ácido acético:



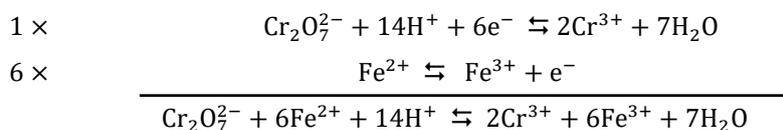
Simplificando:



Luego la relación estequiométrica será:

$$\frac{n_{\text{Cr}_2\text{O}_7}^{\text{etanol}}}{2} = \frac{n_{\text{etanol}}}{3}$$

El resto del dicromato reacciona con el Fe^{2+} :



luego:

$$n_{\text{Cr}_2\text{O}_7}^{\text{Fe}} = \frac{n_{\text{Fe}}}{6}$$

b) Es una valoración por retroceso:

$$n_{\text{Cr}_2\text{O}_7}^{\text{total}} = n_{\text{Cr}_2\text{O}_7}^{\text{etanol}} + n_{\text{Cr}_2\text{O}_7}^{\text{Fe}} = \frac{2}{3}n_{\text{etanol}} + \frac{n_{\text{Fe}}}{6}$$

Sustituyendo los datos del problema:

$$0.015 \times 50 = \frac{2}{3}C_{\text{etanol}} \times 15 + \frac{0.1 \times 14.4}{6}$$

Despejando:

$$C_{\text{etanol}} = 0.051 \text{ M}$$

Y la dilución:

$$C_{\text{etanol}}^o = \frac{0.051 \times 1000}{10} = 5.1 \text{ M}$$

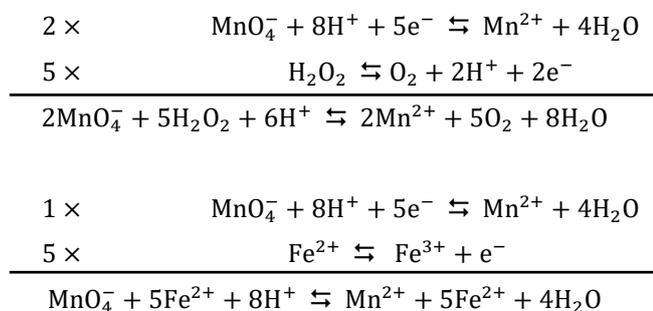
Finalmente, el cambio de unidades:

$$g_{\text{etanol}}/100 \text{ mL} \equiv \frac{5.1 \text{ moles de etanol}}{\text{L}} \times \frac{46.08 \text{ g}}{\text{mol}} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times 100 = 23.5 \text{ g etanol /100 mL}$$

Ejercicio 4. Para determinar el contenido de peróxido de hidrógeno en un desinfectante, se toma 20 mL de muestra y se adiciona 10 mL de permanganato 0.202 M. El exceso de permanganato se valora con Fe(II) 0.361 M, consumiéndose 8.2 mL:

- Escribe las reacciones que tienen lugar.
- Calcula la concentración de peróxido de hidrógeno en la muestra.
- Calcula el volumen de la disolución de permanganato que se consumiría si se llevara a cabo la determinación del peróxido de hidrógeno mediante una valoración directa.

a)



b) Es una valoración por retroceso, las relaciones estequiométricas son:

$$\frac{n_{\text{MnO}_4}^{\text{H}_2\text{O}_2}}{2} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}_2}}{5} \qquad n_{\text{MnO}_4}^{\text{Fe}} = \frac{n_{\text{Fe}}}{5}$$

Por lo tanto:

$$n_{\text{MnO}_4}^{\text{total}} = n_{\text{MnO}_4}^{\text{H}_2\text{O}_2} + n_{\text{MnO}_4}^{\text{Fe}} = \frac{2}{5} n_{\text{H}_2\text{O}_2} + \frac{n_{\text{Fe}}}{5}$$

Sustituyendo:

$$0.202 \times 10 = \frac{2}{5} C_{\text{H}_2\text{O}_2} \times 20 + \frac{0.361 \times 8.2}{5}$$

De donde:

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0.1785 \text{ M}$$

c) En la reacción directa:

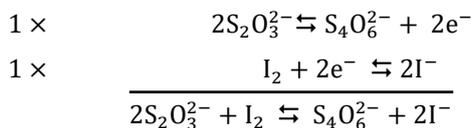
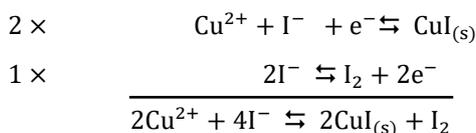
$$\begin{array}{l} \frac{n_{\text{MnO}_4}}{2} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}_2}}{5} \\ \frac{C_{\text{MnO}_4} \times V_{\text{MnO}_4}}{2} = \frac{C_{\text{H}_2\text{O}_2} \times V_{\text{H}_2\text{O}_2}}{5} \\ V_{\text{MnO}_4} = \frac{2}{5} \times \frac{C_{\text{H}_2\text{O}_2} \times V_{\text{H}_2\text{O}_2}}{C_{\text{MnO}_4}} = \frac{2}{5} \times \frac{0.1785 \times 20}{0.202} = 7.07 \text{ mL} \end{array}$$

Ejercicio 5. Se disuelve adecuadamente 3.0260 g de una muestra compuesta por una mezcla de carbonato de calcio, carbonato de cobre (II), e inertes. Se lleva a un matraz aforado de 250 mL. Se toma una alícuota de 50 mL de esta disolución y se le añade 1 g de KI, valorando el I₂ liberado con 23.3 mL de tiosulfato sódico de concentración 0.0467 M, utilizando almidón como indicador. Otra alícuota de 100 mL se trata adecuadamente con una disolución de oxalato amónico. El precipitado obtenido, después de calcinarlo a 1100°C, pesa 0.2463 g.

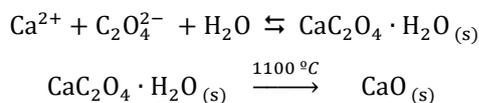
a) Escribe las reacciones que tienen lugar en cada una de las determinaciones.

b) Calcula los porcentajes de carbonato de cobre y carbonato de calcio en la muestra.

a) El primer método es una valoración indirecta, el Cu(II) oxida el yoduro a yodo y el yodo formado en proporción estequiométrica es valorado con tiosulfato patrón:



El segundo método es una gravimetría:



b) Para determinar el carbonato de cobre se consideran las relaciones estequiométricas de las dos primeras reacciones:

$$\frac{n_{\text{Cu}}}{2} = n_{\text{I}_2} \qquad \qquad \qquad \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3}}{2} = n_{\text{I}_2}$$

Por lo tanto:

$$n_{\text{Cu}} = n_{\text{S}_2\text{O}_3}$$

$$C_{\text{Cu}}V_{\text{Cu}} = C_{\text{S}_2\text{O}_3}V_{\text{S}_2\text{O}_3}$$

$$C_{\text{Cu}} = \frac{C_{\text{S}_2\text{O}_3}V_{\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{Cu}}} = \frac{0.0467 \times 23.3}{50} = 0.02176 \text{ M}$$

Los moles de Cu en la muestra disuelta en los 250 mL serán:

$$n_{\text{Cu}} = C_{\text{Cu}} \times V = 0.02176 \times 0.25 = 0.005441 \text{ moles en la muestra}$$

Como $n_{\text{Cu}} = n_{\text{CuCO}_3}$, los gramos de carbonato de cobre serán:

$$g_{\text{CuCO}_3} = n \times M = 0.005441 \times 123.56 = 0.6723 \text{ g}$$

Finalmente, el porcentaje será:

$$\%_{\text{CuCO}_3} = \frac{g_{\text{CuCO}_3}}{g_m} \times 100 = \frac{0.6723}{3.0260} \times 100 = 22.2 \%$$

En la determinación de calcio:

$$n_{\text{Ca}} = n_{\text{CaO}} = \frac{g_{\text{CaO}}}{M_{\text{CaO}}} = \frac{0.2463}{56.08} = 0.004392 \text{ moles en } 100 \text{ mL}$$

En la muestra se tiene:

$$n_{\text{Ca}} = \frac{0.004392}{100} \times 250 = 0.01098 \text{ moles en } 250 \text{ mL}$$

Como $n_{\text{Ca}} = n_{\text{CaCO}_3}$, los gramos de carbonato de calcio serán:

$$g_{\text{CaCO}_3} = n \times M = 0.01098 \times 100.09 = 1.0990 \text{ g}$$

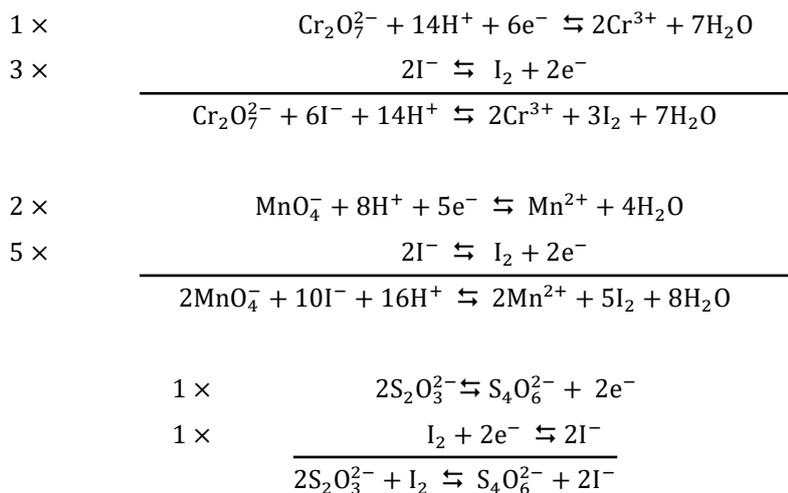
Finalmente, el porcentaje será:

$$\%_{\text{CaCO}_3} = \frac{g_{\text{CaCO}_3}}{g_m} \times 100 = \frac{1.0990}{3.0260} \times 100 = 36.3 \%$$

Ejercicio 6. Se tiene una muestra sólida que contiene KMnO_4 , K_2CrO_4 y sustancias inertes. Se pesa 0.2412 g de esta muestra, se disuelve y se añade un exceso de KI en medio ácido, produciéndose una cantidad estequiométrica de yodo. El yodo generado consume 29.5 mL de tiosulfato 0.100 M, cuando se emplea almidón como indicador.

- Escribe, convenientemente ajustadas, todas las reacciones que tienen lugar.
- Sabiendo que la muestra contiene un 7.9% de cromo, calcula el porcentaje de manganeso en la muestra.
- Supón que se pesa 0.2361 g de la muestra y se disuelve adecuadamente, y a continuación, el cromato se precipita con Ag^+ . Calcula la masa del precipitado obtenido.

a)



b) Es una valoración indirecta, en la que se valora el yodo formado. Las relaciones molares de las tres reacciones serán:

$$n_{\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{n_{\text{I}_2}}{3} \quad \quad \quad \frac{n_{\text{MnO}_4}}{2} = \frac{n_{\text{I}_2}}{5} \quad \quad \quad \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3}}{2} = n_{\text{I}_2}$$

Todo el yodo formado proviene de la reacción del dicromato y permanganato, luego:

$$\frac{n_{S_2O_3}}{2} = n_{I_2} = 3n_{Cr_2O_7} + \frac{5}{2}n_{MnO_4}$$

El 7.9 % es cromo, luego:

$$n_{Cr} = \frac{g_{Cr}}{M_{Cr}} = \frac{0.2412 \times 0.079}{51.996} = 3.665 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

como $n_{Cr} = 2n_{Cr_2O_7}$:

$$n_{Cr_2O_7} = \frac{n_{Cr}}{2} = 1.832 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

Sustituyendo:

$$\frac{0.100 \times 29.5 \times 10^{-3}}{2} = 3 \times 1.832 \times 10^{-4} + \frac{5}{2}n_{MnO_4}$$

Despejando:

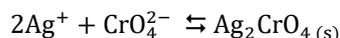
$$n_{Mn} = n_{MnO_4} = 3.702 \times 10^{-4} \text{ moles en la muestra}$$

Finalmente, el porcentaje será:

$$g_{Mn} = n_{Mn} \times M_{Mn} = 3.702 \times 10^{-4} \times 54.938 = 0.02034 \text{ g en la muestra}$$

$$\%_{Mn} = \frac{g_{Mn}}{g_m} \times 100 = \frac{0.02034}{0.2412} \times 100 = 8.43 \%$$

c) Debe obtenerse la relación molar entre el cromo y el precipitado de cromato de plata:



Luego:

$$n_{Cr} = n_{Ag_2CrO_4}$$

Considerando que hay 7.9 % de Cr:

$$n_{Cr} = \frac{g_{Cr}}{M_{Cr}} = \frac{0.2361 \times 0.079}{51.996} = 3.587 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

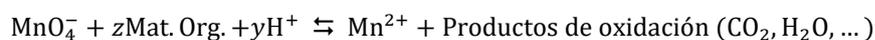
$$n_{Ag_2CrO_4} = n_{Cr} = 3.587 \times 10^{-4} \text{ moles}$$

La masa del precipitado será:

$$g_{Ag_2CrO_4} = n_{Ag_2CrO_4} \times M_{Ag_2CrO_4} = 3.587 \times 10^{-4} \times 331.73 = 0.1190 \text{ g}$$

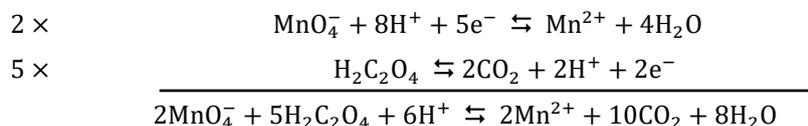
Ejercicio 7. Para determinar la demanda química de oxígeno (DQO) en una muestra de agua residual, se toman 25 mL y se diluyen a 100 mL con agua desionizada. A continuación se toman 20 mL y se les adiciona 10 mL de disolución de permanganato potásico 0.150 M. Tras calentar a ebullición, se añaden 25 mL de una disolución de ácido oxálico 0.250 M. El exceso de ácido oxálico consume 14.5 mL de la misma disolución patrón de permanganato. Escribe todas las reacciones que tienen lugar y calcula la DQO, expresando el resultado en mg de O_2/L .

El permanganato oxida a la materia orgánica:



Como no se conoce la naturaleza de la materia orgánica se evalúan los moles de permanganato necesarios para oxidarla ($n_{\text{MnO}_4}^{\text{mat.org.}}$) como una medida del contenido de materia orgánica y otras sustancias oxidables.

La reacción con el oxalato es:



Luego la relación estequiométrica entre el permanganato y el oxalato es:

$$\frac{n_{\text{MnO}_4}}{2} = \frac{n_{\text{C}_2\text{O}_4}}{5} \quad \rightarrow \quad n_{\text{MnO}_4} = \frac{2}{5} n_{\text{C}_2\text{O}_4}$$

Al final de la valoración todo el permanganato añadido ha reaccionado con la materia orgánica y con el oxalato, luego:

$$n_{\text{MnO}_4}^{\text{total}} = n_{\text{MnO}_4}^{\text{mat.org.}} + n_{\text{MnO}_4}^{\text{oxalato}} = n_{\text{MnO}_4}^{\text{mat.org.}} + \frac{2}{5} n_{\text{C}_2\text{O}_4}$$

Por lo tanto:

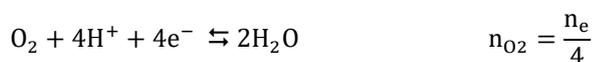
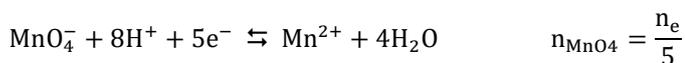
$$n_{\text{MnO}_4}^{\text{mat.org.}} = n_{\text{MnO}_4}^{\text{total}} - \frac{2}{5} n_{\text{C}_2\text{O}_4}$$

Sustituyendo los datos del problema:

$$n_{\text{MnO}_4}^{\text{mat.org.}} = 0.150 \times (10 + 14.5) \times 10^{-3} - \frac{2}{5} \times 0.250 \times 25 \times 10^{-3} = 1.175 \times 10^{-3} \text{ moles}$$

Donde se deben considerar tanto los 10 mL de permanganato añadido con la pipeta como los 14.5 añadidos desde la bureta hasta el punto final.

Se han calculado los moles de permanganato que han reaccionado con los 20 mL de agua residual diluida, pero la DQO se da en mg de O_2/L . Por ello, debe relacionarse el permanganato utilizado con la cantidad equivalente de oxígeno necesario para oxidar la materia orgánica. Esta relación puede obtenerse considerando los moles de electrones que se han transferido en el proceso teniendo en cuenta las semirreacciones:



Igualando los moles de electrones se obtiene:

$$n_{\text{O}_2} = \frac{5}{4} n_{\text{MnO}_4} = \frac{5}{4} \times 1.175 \times 10^{-3} = 1.469 \times 10^{-3} \text{ moles de } \text{O}_2 \text{ en } 20 \text{ mL}$$

La concentración de oxígeno necesaria para oxidar la materia orgánica presente en los 20 mL de muestra valorados será:

$$C_{\text{O}_2} = \frac{C}{V} = \frac{1.469 \times 10^{-3}}{20 \times 10^{-3}} = 0.07345 \text{ M}$$

Esta es la concentración necesaria para oxidar la materia orgánica en la disolución diluida.

La concentración necesaria en la muestra se obtiene aplicando la dilución (25 mL de muestra se han diluido a 100 mL):

$$C_{O_2} = \frac{0.07345 \times 100}{25} = 0.2938 \text{ mol } O_2 / L$$

Estos son los moles de O_2 necesarios para oxidar 1000 mL de muestra, en mg/L, será:

$$DQO \equiv \frac{0.2938 \text{ moles de } O_2}{L} \times \frac{32 \text{ g}}{\text{mol}} \times \frac{1000 \text{ mg}}{\text{g}} = 9402 \text{ mg } O_2 / L$$