



Volumetrías de oxidación-reducción



Valoración de 50 mL de Fe^{2+} 0.1 M con Ce^{4+} 0.1 M



$$\log K = \frac{E_1' - E_2'}{0.06} = \frac{1.44 - 0.68}{0.06}; \Rightarrow K = 4.6 \times 10^{12}$$

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{Fe}}' + 0.06 \log [\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}]$$

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{Ce}}' + 0.06 \log [\text{Ce}^{4+}] / [\text{Ce}^{3+}]$$

$$2 E_{\text{eq}} = E_{\text{Fe}}' + E_{\text{Ce}}' + 0.06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}][\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ce}^{3+}]}$$

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

$$2 E_{\text{eq}} = E_{\text{Fe}}' + E_{\text{Ce}}' \Rightarrow E_{\text{eq}} = \frac{E_{\text{Fe}}' + E_{\text{Ce}}'}{2} = 1.06 \text{ V.}$$

Ce ⁴⁺ añadido	Fe ³⁺ /Fe ²⁺	Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺	E, voltios
0.00	—	—	?
10.0	1/4	?	0.64
25.0	1	?	0.68
40.0	4/1	?	0.72
49.0	49/1	?	0.78
49.9	499/1	?	0.84
50.0	?	?	1.06
50.1	?	0.01/5	1.28
51.0	?	0.1/5	1.34
60.0	?	1/5	1.40
70.0	?	2/5	1.42

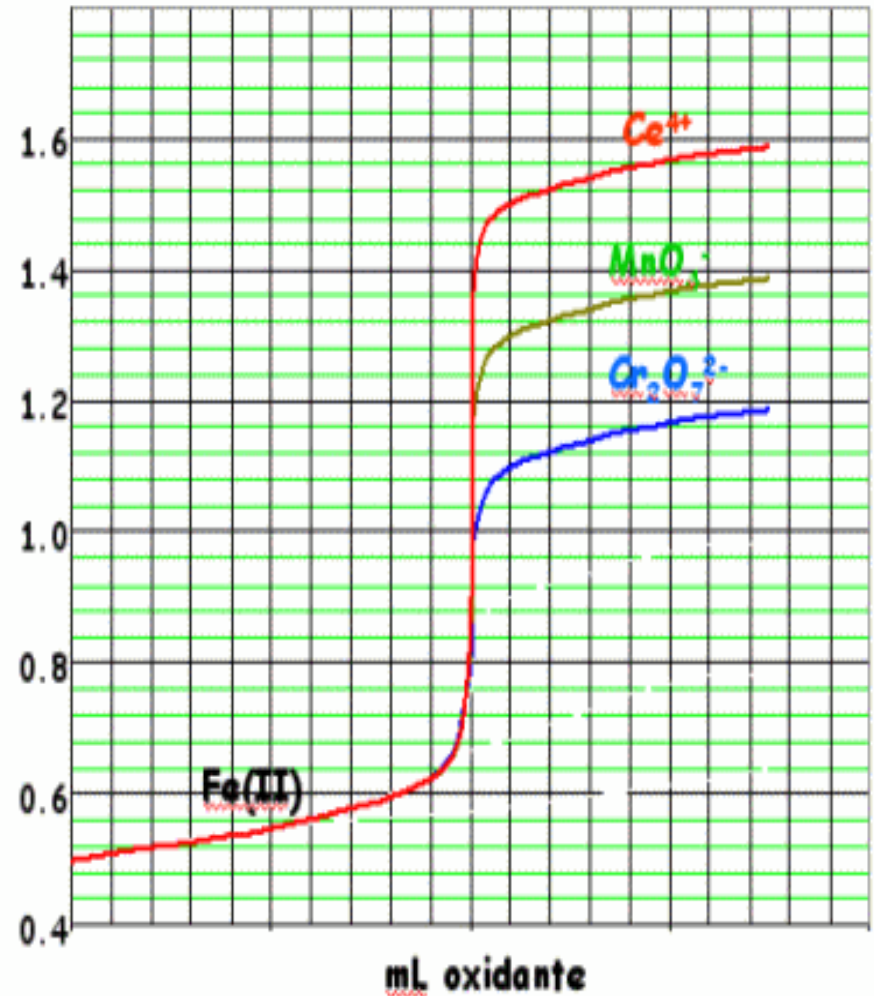
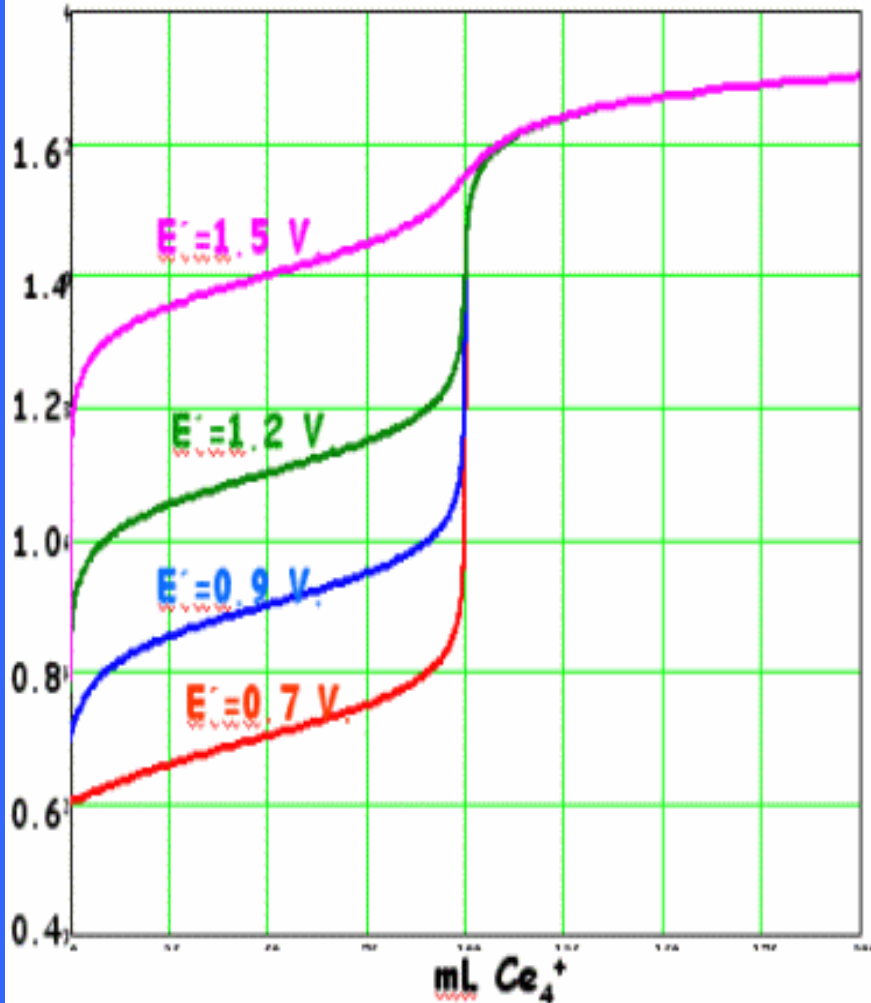


Curva de valoración



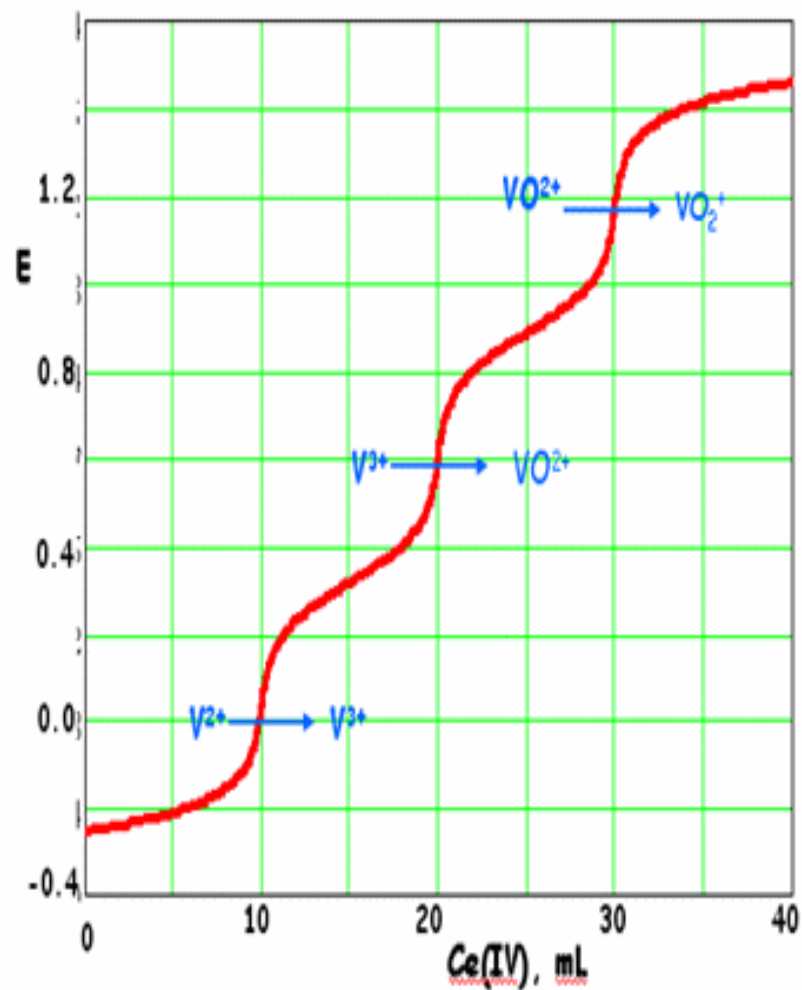
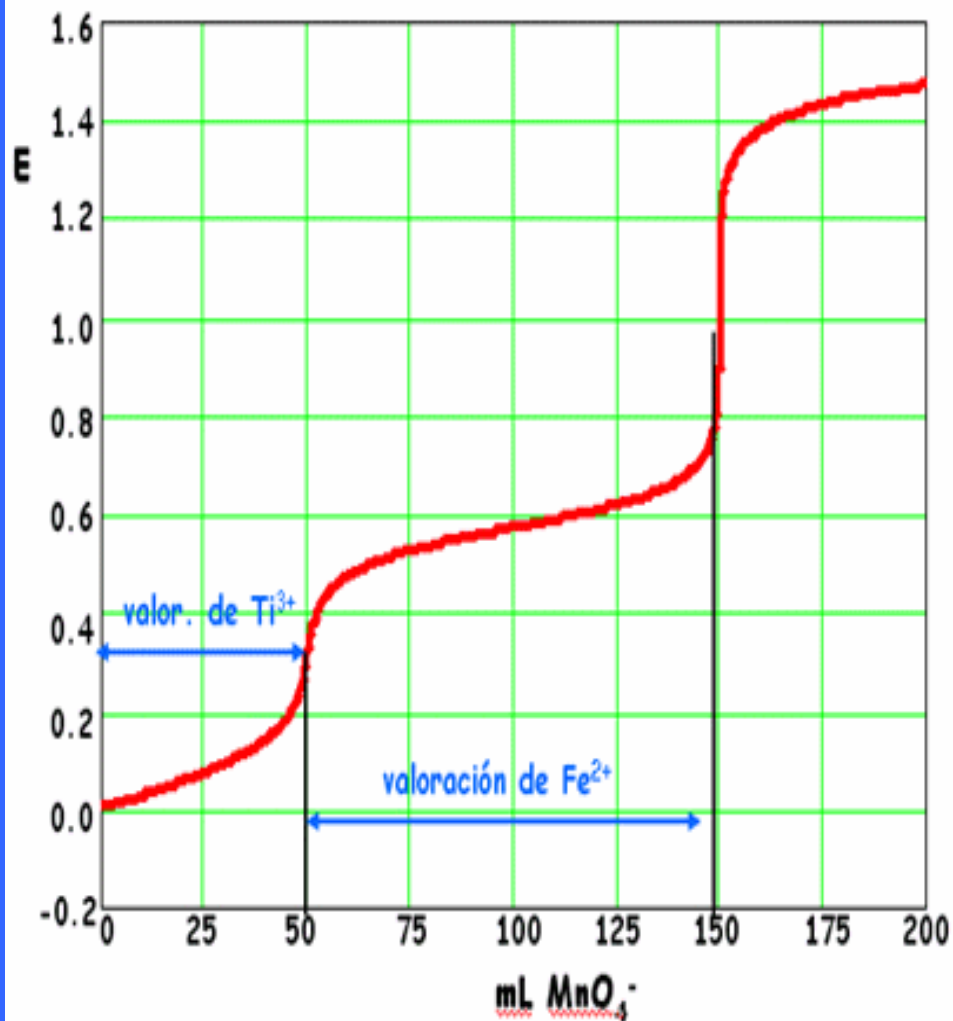


Influencia del potencial redox



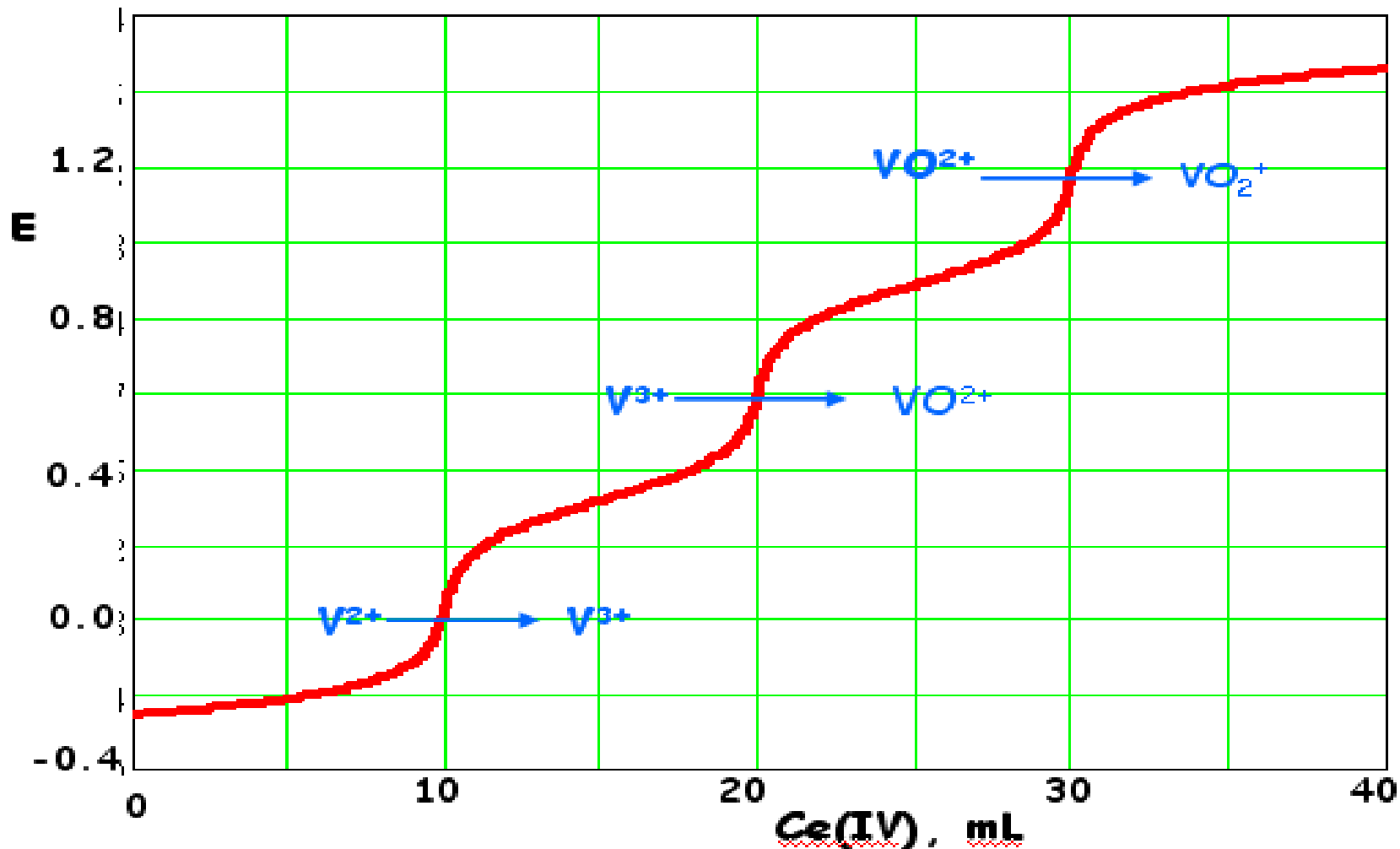


Valoración de mezclas





Valoración de V^{2+} con Ce^{4+}





Indicación del punto final

Instrumentales

Químicos

Autoindicadores

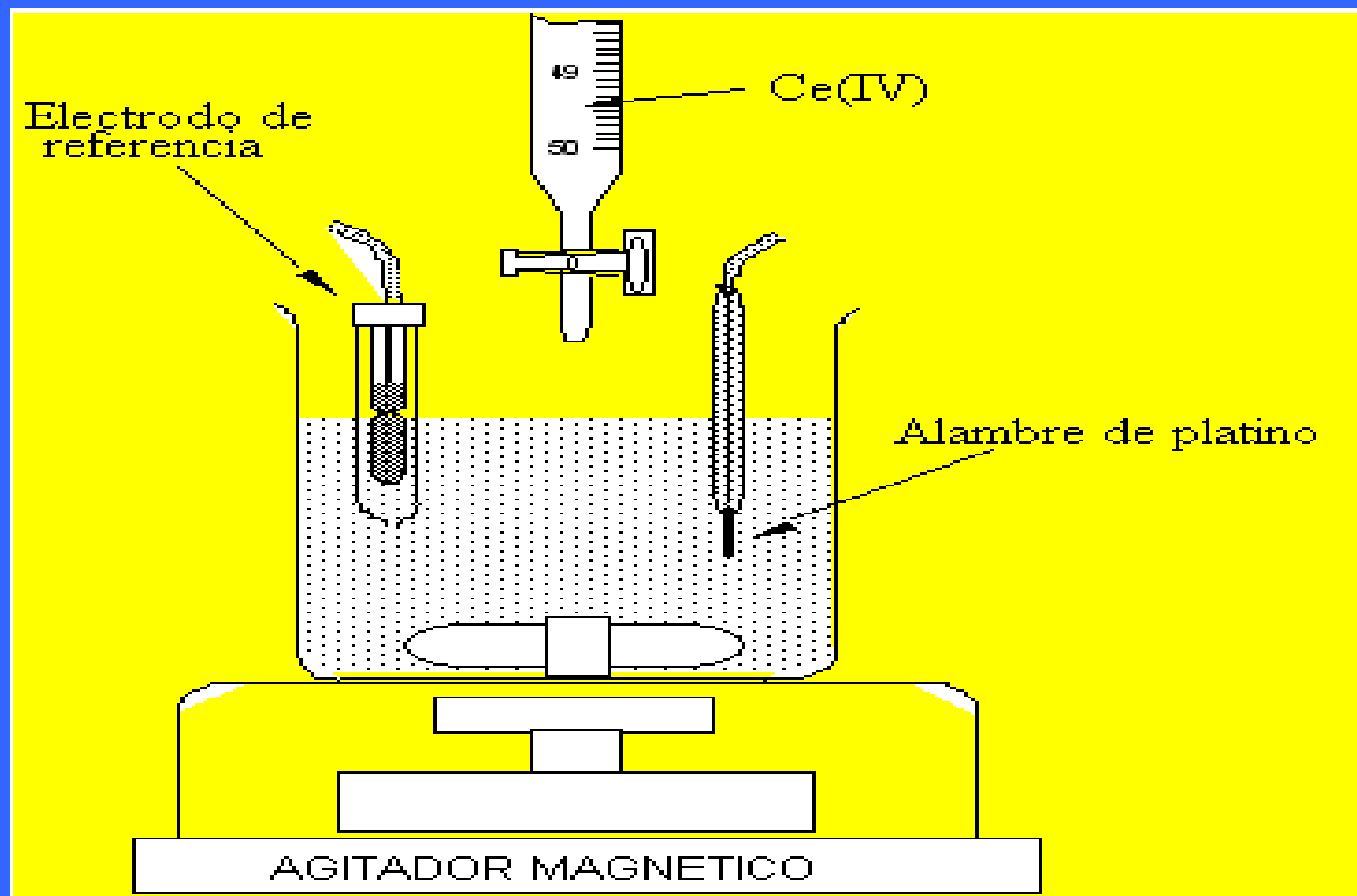
Indicadores externos

Reacción con el oxidante o el reductor

Indicadores coloreados (indicadores redox)



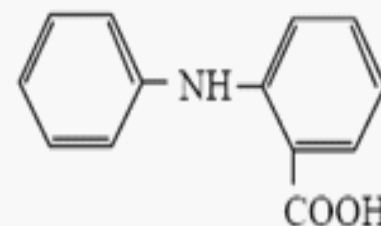
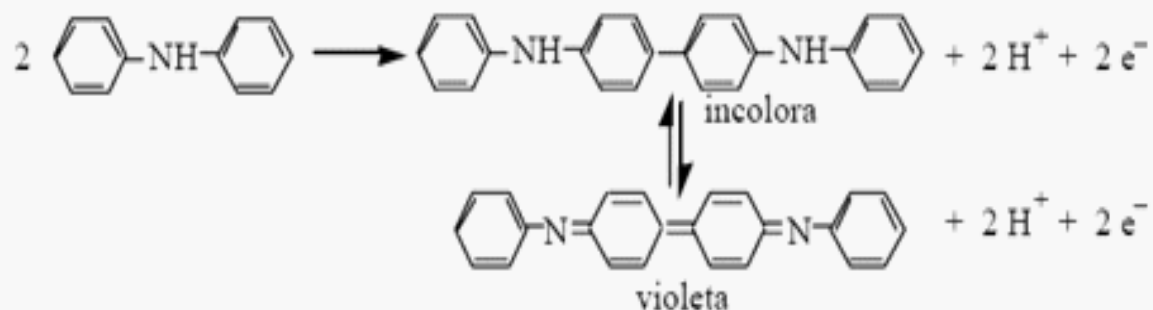
Indicación potenciométrica





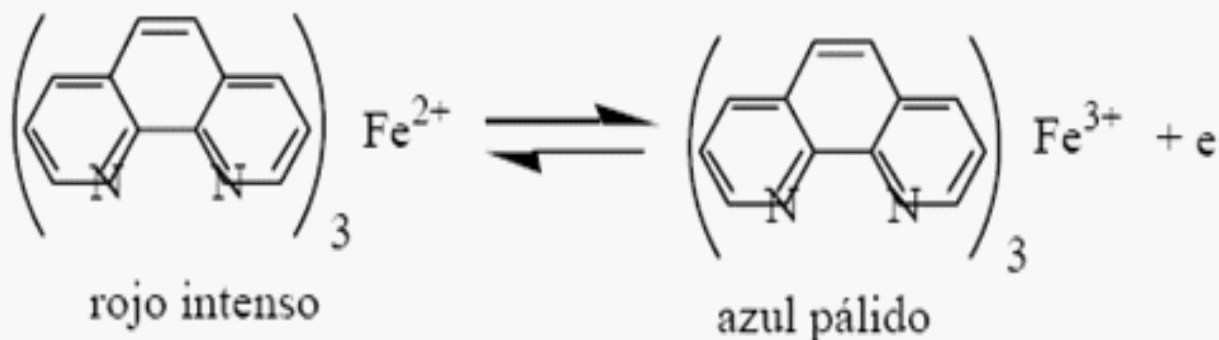
Tipos de indicadores redox

Moléculas orgánicas: (difenilamina y derivados)



ácido fenilantranílico

Quelatos metálicos: (ferroína)





Indicadores redox

<i>Indicador</i>	<i>I_{red}</i>	<i>I_{ox}</i>	<i>E^o, V. (a pH=0)</i>
<i>Indigo, monosulfato</i>	incoloro	azul	0.26
<i>Azul de metileno</i>	incoloro	azul	0.36
<i>Difenilamina</i>	incoloro	violeta	0.76
<i>Difenilamina, sulfonato bórico</i>	incoloro	violeta	0.84
<i>Ferroína</i>	rojo	azul pálido	1.06
<i>Ac. n-fenilantranílico</i>	incoloro	rojo violeta	1.08
<i>Nitrato de tris(2,2'-bipiridina) rutenio (II)</i>	incoloro	azul pálido	1.25



Oxidaciones y reducciones previas

		Reactivo	E°, V.	Aplicación	Eliminación del exceso
OXIDANTES	Gases*	O ₂	2.07	Mn(II) → MnO ₄ ⁻ , Ce(III), V(IV), I ⁻ → IO ₄ ⁻	Ebullición
		Cl ₂	1.36	I ⁻ → IO ₄ ⁻	Ebullición
		Br ₂	1.09	I ⁻ → IO ₄ ⁻ , Tl(I)	Fenol, ac. fórmico
	Líquidos	S ₂ O ₈ ²⁻	? 2.0	Ce(III), Cr(III), V(IV), Mn(II) → MnO ₄ ⁻	Ebullición
		MnO ₄ ⁻	1.6	Ce(III), V(IV)	N ₂ , Na+calor ó urea+calor
		IO ₄ ⁻	1.39	Mn(II) → MnO ₄ ⁻	Hg(II)
		HClO ₄	1.0	Cr, V, Mn(II) → Mn(III)	Dilución + calor
		H ₂ O ₂	1.33	Cr(III), Mn(II) → Mn(IV), Fe(II) → Fe(III)	Ebullición (OH ⁻)
		K ₂ Cr ₂ O ₇ [+As(III)]		Mn(II) → Mn(III), Ce(III)	
	Sólidos	NaBiO ₃	1.59	Mn(II) → MnO ₄ ⁻ , Ce(III)	Filtración
		PbO ₂	1.46	Mn(II) → Mn(III), Cr(III), V(IV), Ce(III)	Filtración
		AgO	1.98	Mn(II) → MnO ₄ ⁻ , Cr(III), Ce(III)	Ebullición
REDUCTORES	Gases	H ₂ S	0.14	Fe(III)	Ebullición
		SO ₂	0.17	Fe(III), As(V), Sb(V), Cu(II), V(V) → V(IV)	Arrastre con CO ₂
	Liquid.	SnCl ₂	0.14	Fe(III), Mo(VI), As(V), V(V) → V(IV)	HgCl ₂
		CrCl ₃	-0.41	U(VI) → U(IV), As(V) → As°	Oxidación con aire
	Sol.	Metales y aleaciones		ver texto	



Reducciones previas con metales

Plata (Walden) medio HCl	Cinc (Jones) medio H ₂ SO ₄
$\text{BrO}_3^- \longrightarrow \text{Br}^-$	$\text{Cr(III)} \longrightarrow \text{Cr(II)}$
$\text{Cu(II)} \longrightarrow \text{Cu(I)}$	$\text{Fe(III)} \longrightarrow \text{Fe(II)}$
$\text{Fe(III)} \longrightarrow \text{Fe(II)}$	$\text{Mo(VI)} \longrightarrow \text{Mo(III)}$
$\text{Mo(VI)} \longrightarrow \text{Mo(III)}$	$\text{Ti(IV)} \longrightarrow \text{Ti(III)}$
$\text{U(VI)} \longrightarrow \text{U(IV)}$	$\text{V(V)} \longrightarrow \text{V(II)}$
$\text{V(V)} \longrightarrow \text{V(III)}$	$\text{U(VI)} \longrightarrow \text{U(III)} + \text{U(IV)}$



Reductor Jones

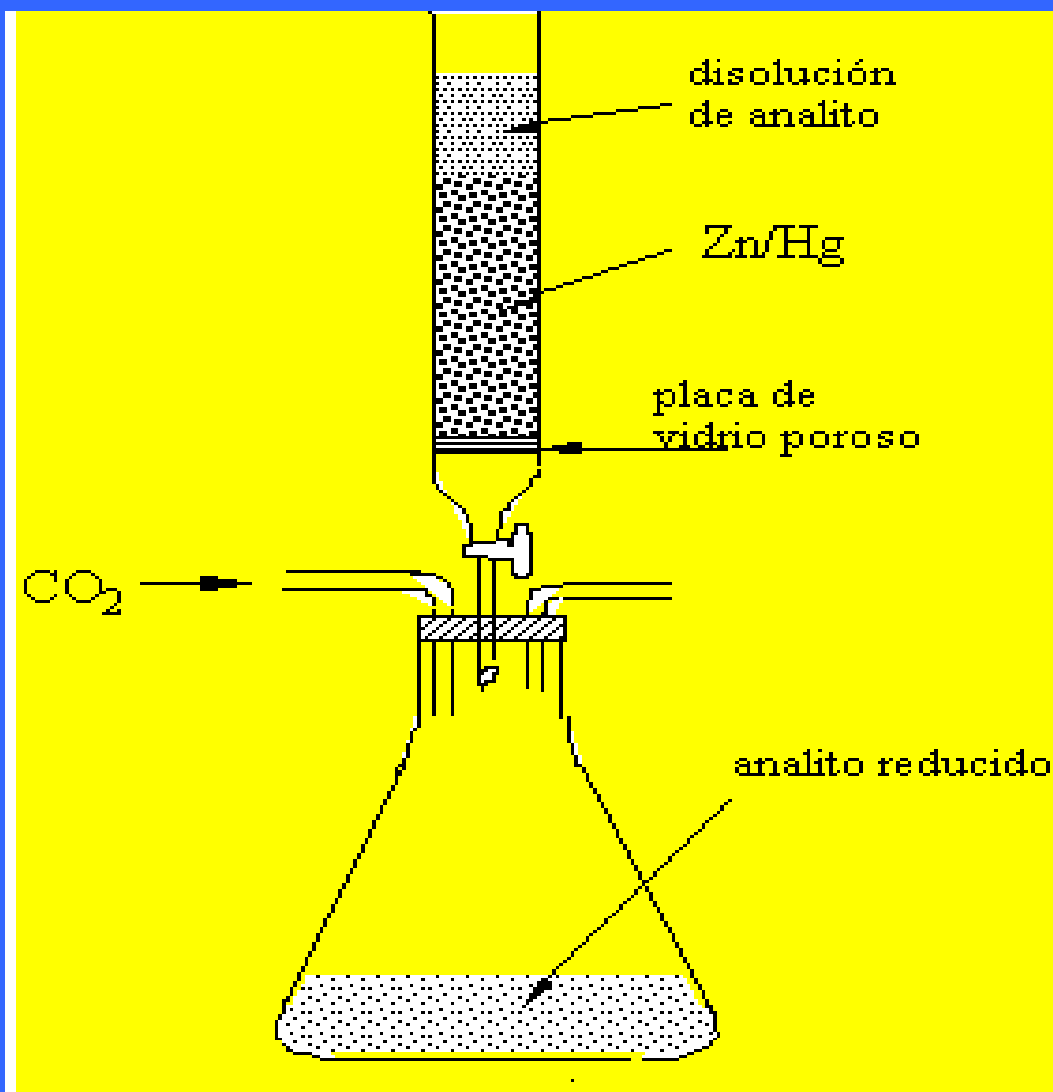
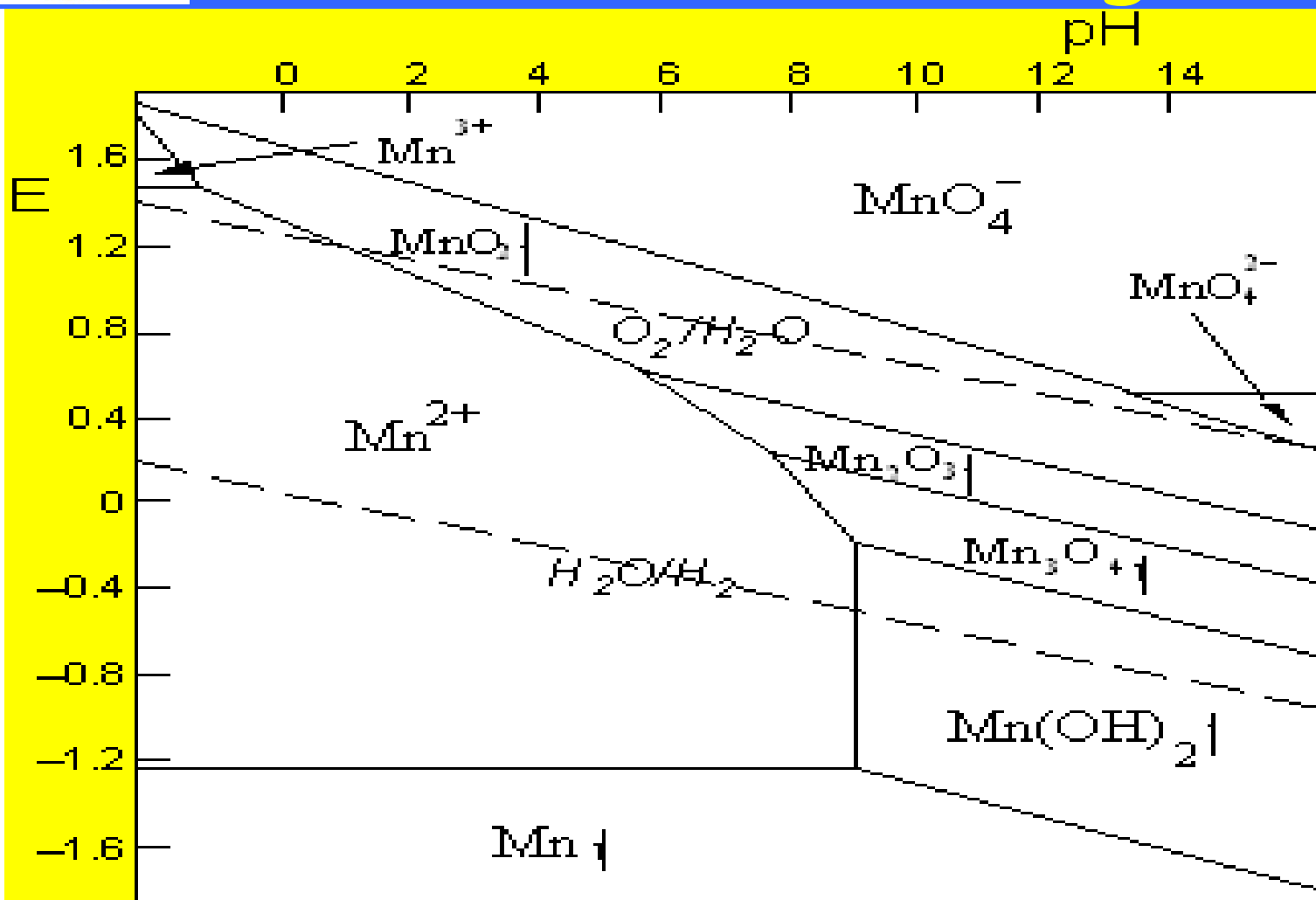


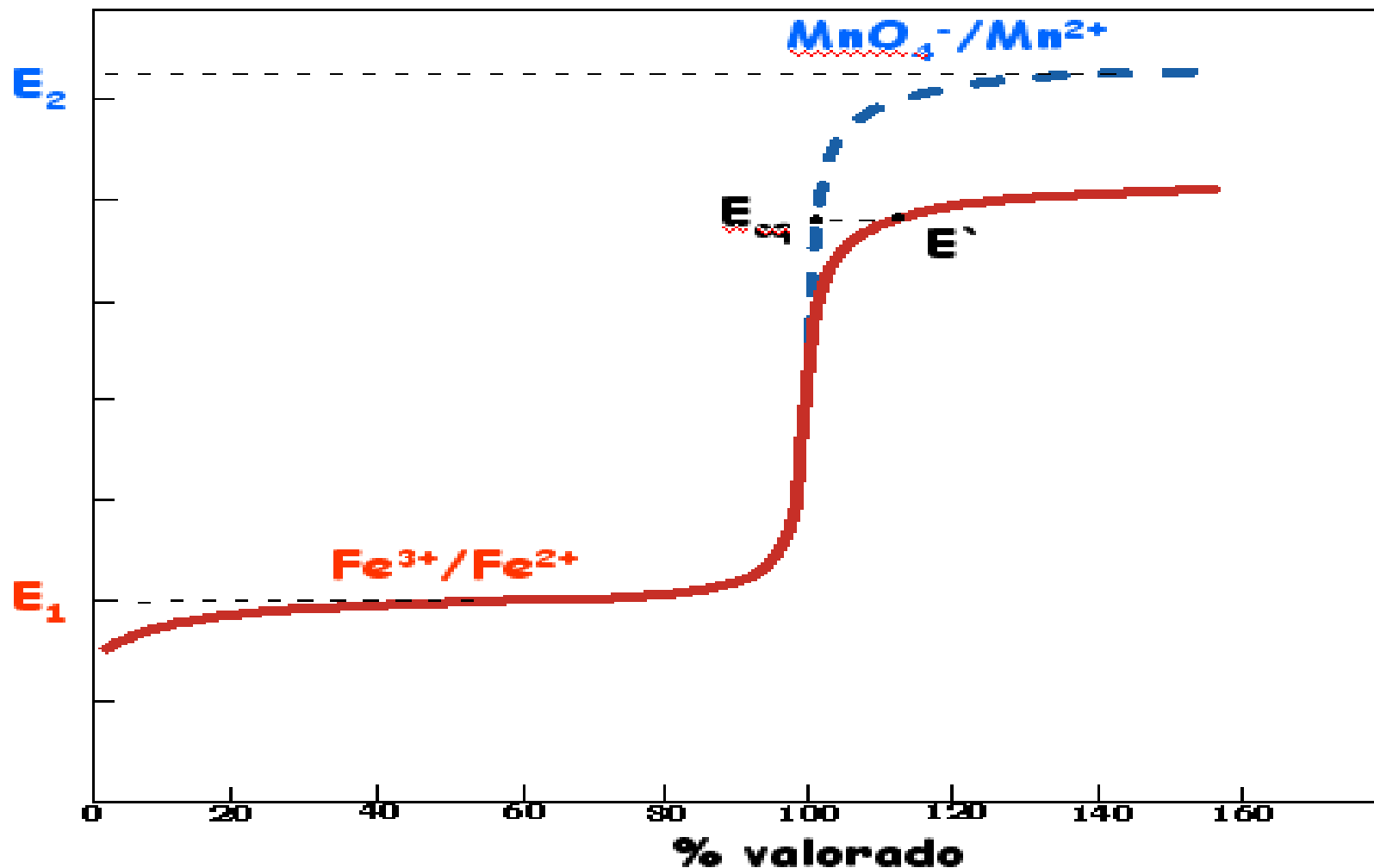


Diagrama E-pH para los sistemas del manganeso





Valoración potenciométrica de Fe^{2+} con MnO_4^-





KMnO₄: preparación y normalización

- **Preparación:**

- Pesar (balanza granataria)
- Disolver en agua
- Hervir durante 1 hora (eliminar impurezas orgánicas)
- Filtrar en placa de vidrio (MnO₂)
- Conservar en recipiente de color topacio
- No diluir (se introduce materia orgánica)

- **Normalización**

- **Na₂C₂O₄**

- $2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 6 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 10 \text{CO}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$
 - Medio H₂SO₄ 1-1.5 M
 - Temperatura alta
 - Valorar rápidamente
 - Agitación fuerte
 - Añadir el reactivo directamente (no por las paredes)

- **As₂O₃**

- $2 \text{MnO}_4^- + 5 \text{HAsO}_2 + 6 \text{H}^+ + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Mn}^{2+} + 5 \text{H}_3\text{AsO}_4$



Valoraciones con permanganato

- **Medio ácido**
 - **Valoraciones directas**
 - Hierro en minerales
 - Peróxido de hidrógeno
 - **Valoraciones indirectas**
 - Cationes que forman oxalatos insolubles
 - Sustancias que reducen el Fe(III) a Fe(II)
 - Especies que oxidan al Fe(II), al As(III) y al $C_2O_4^{2-}$
 - **Valoraciones por retroceso**
 - Oxidabilidad del agua al permanganato
- **Medio neutro**
 - Determinación de Mn^{2+}
- **Medio alcalino**
 - Determinación de compuestos orgánicos



Valoraciones directas

• Hierro en minerales



» Disolución de la muestra (HNO_3 , HCl , H_2SO_4)

» Reducción cuantitativa a Fe^{2+} (SnCl_2)

» Eliminación del exceso de reductor



» Valoración del Fe^{2+}

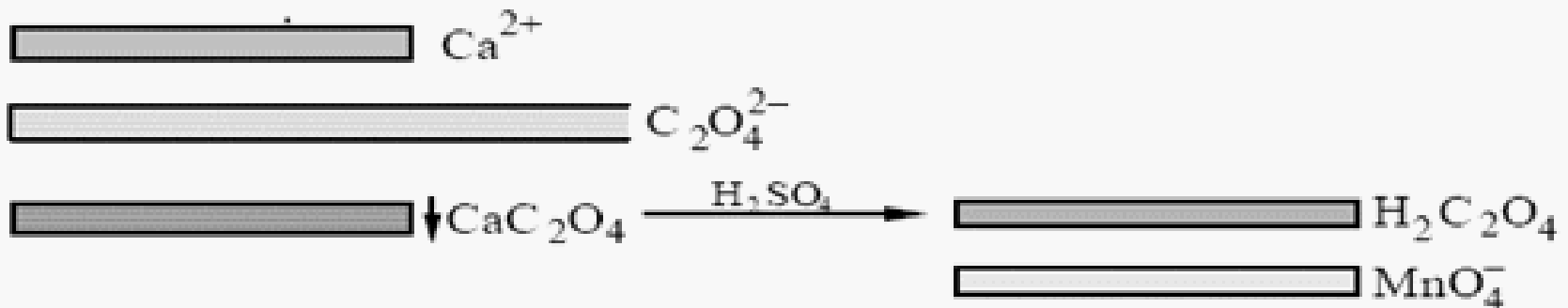
• Peroxido de hidrógeno



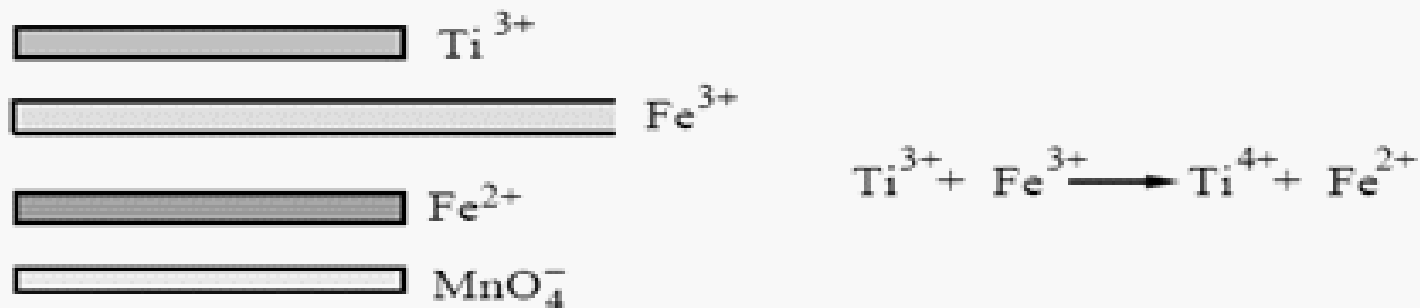


Valoraciones indirectas

Cationes que forman oxalatos insolubles



Sustancias que reducen el Fe(III) a Fe(II)





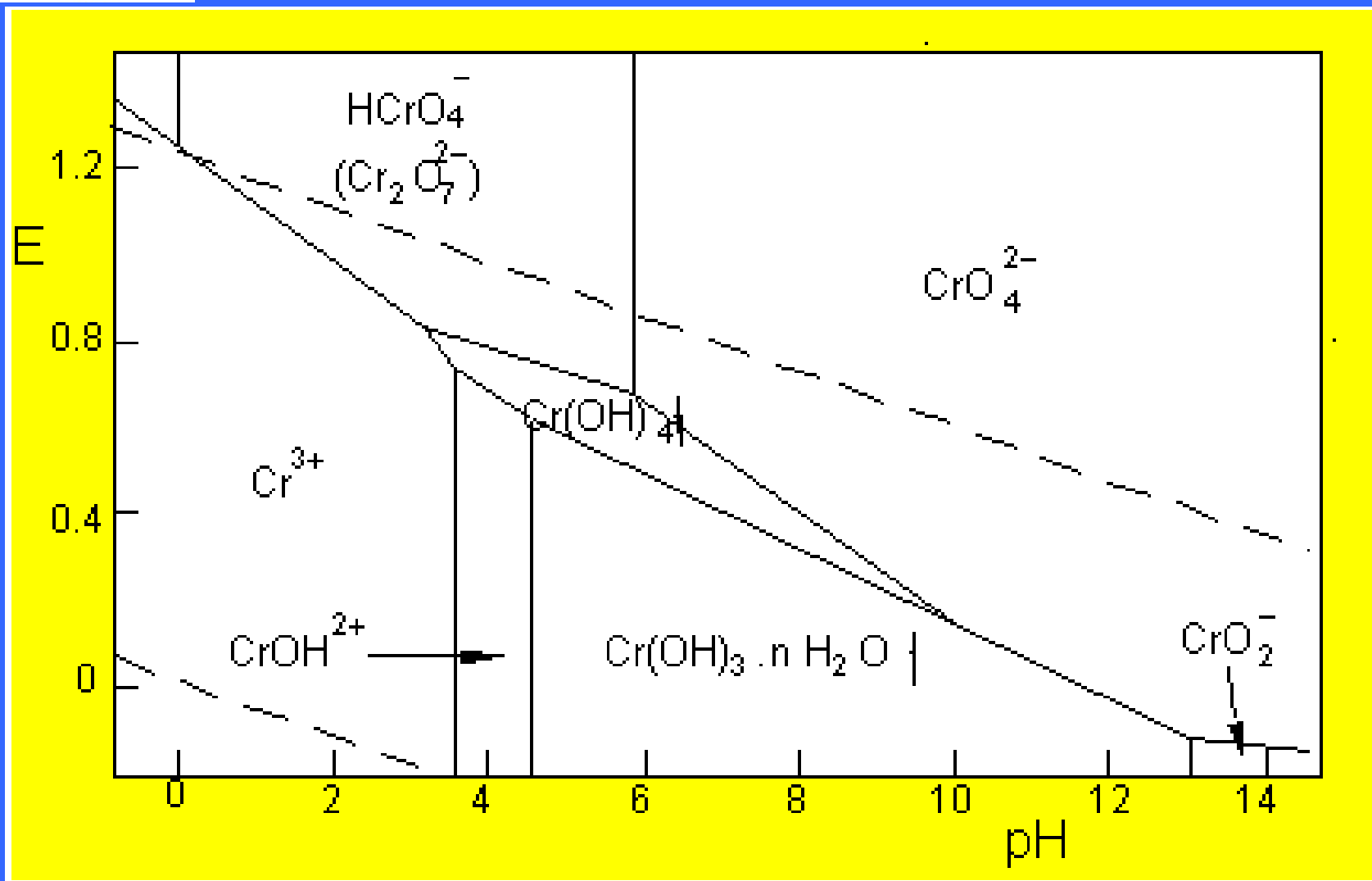
Valoraciones con $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$



- Potencial redox inferior al MnO_4^-
 - HCl 0.1 M (0.93); H_2SO_4 0.1 M (0.92); HClO_4 0.1 M (0.84)
- Patrón primario
- Soluble en agua (disoluciones estables)
- No se descompone por ebullición
- Disoluciones transparentes
- Solo una reacción redox



Diagrama E-pH para el sistema $\text{Cr(VI)}/\text{Cr(III)}$





Valoraciones con $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$: aplicaciones

- **Valoraciones directas**
 - Determinación de hierro
 - $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6 \text{Fe}^{2+} + 14 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 6 \text{Fe}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$
- **Valoraciones por retroceso**
 - Demanda Química de Oxígeno (D.Q.O.)
- **Determinación de compuestos orgánicos**

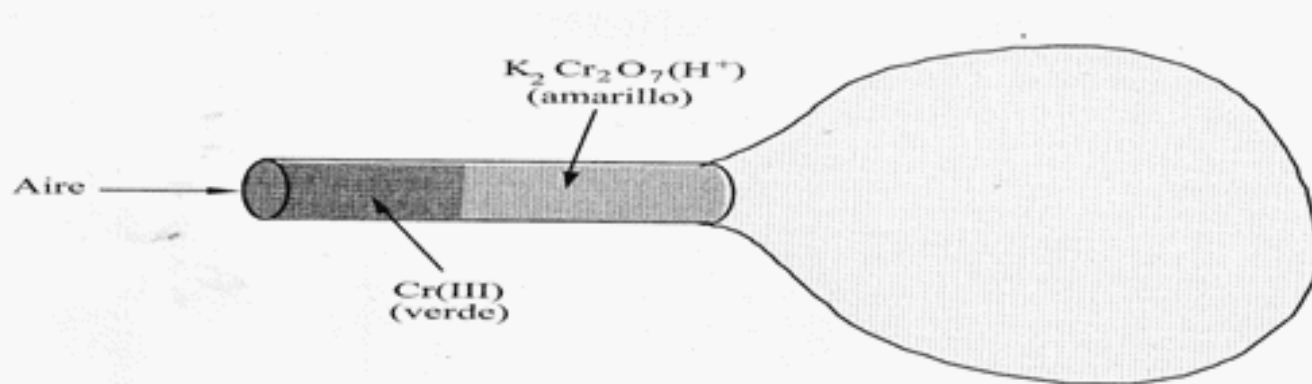
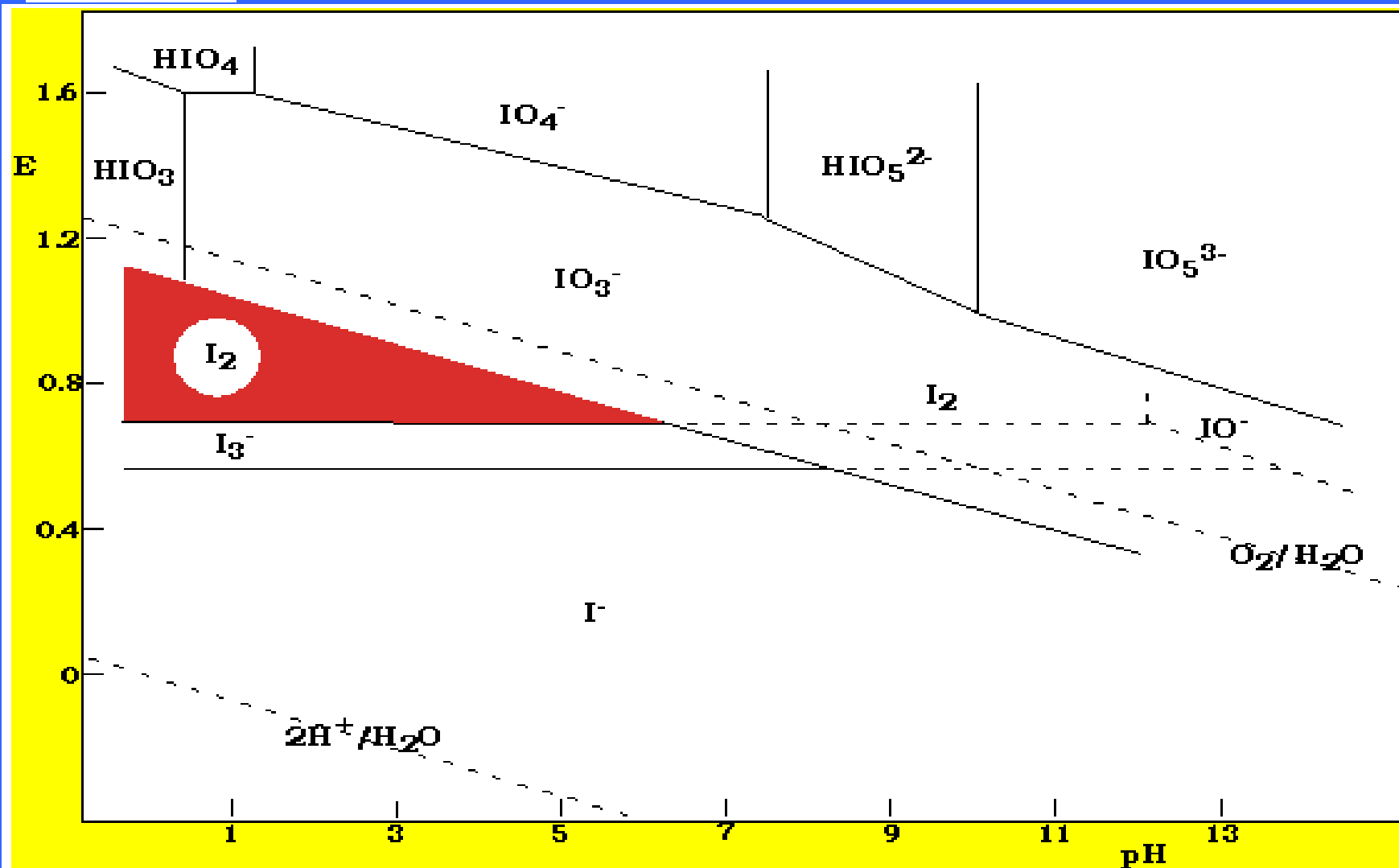




Diagrama E-pH para los sistemas del yodo





Sistema I_2/I^-

- **YODO (I_2)**

- Termodinámicamente estable a $pH < 7$ ($E^\circ = 0.620$)
- $I_2 + I^- \rightarrow I_3^-$ ($E^\circ = 0.540$ V.)
- Medio alcalino: dismutación
 - $3 I_2 + 3 H_2O \rightarrow IO_3^- + 5 I^- + 6 H^+$

- **YODURO (I^-)**

- Estable en medio acuoso (en ausencia de oxidantes)
- $I^- + \text{oxidación } (H^+) \rightarrow I_2 + \text{oxidación} \rightarrow IO_3^-$



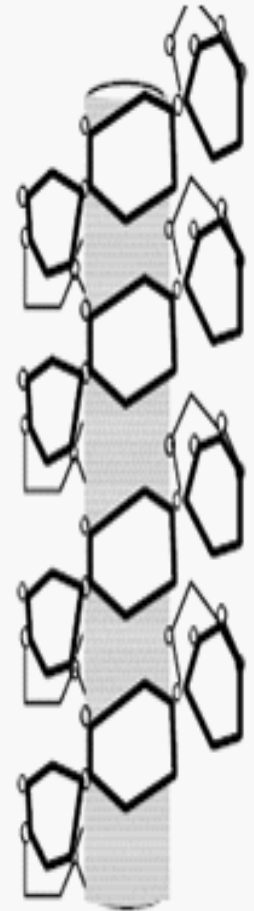
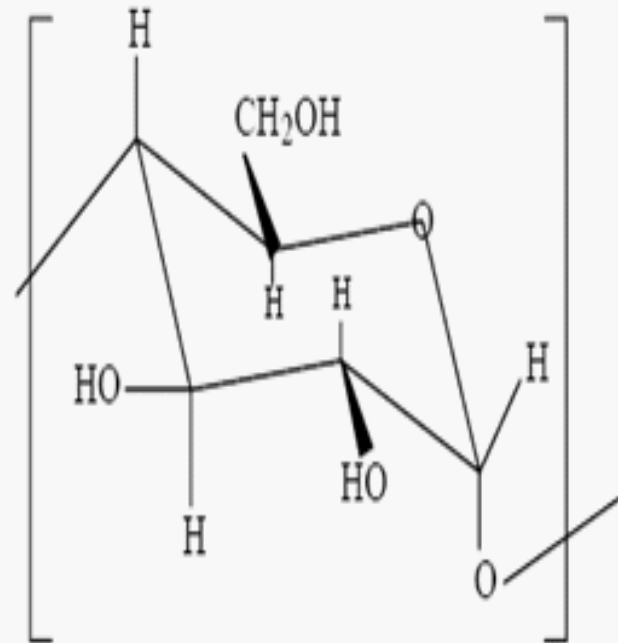
Tipos de valoraciones

- **Métodos directos (yodimetrías)**
 - Valoración de reductores con una disolución patrón de yodo
 - $\text{Sn}^{2+} + \text{I}_2 \rightarrow \text{Sn}^{4+} + 2 \text{I}^-$
 - $\text{SO}_3^{2-} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{I}^- + 2 \text{H}^+$
- **Métodos indirectos (yodometrías)**
 - Determinación de oxidantes haciéndolos reaccionar con un exceso de yoduro
 - $2 \text{Ce}^{4+} + 2 \text{I}^- \rightarrow 2 \text{Ce}^{3+} + \text{I}_2$
 - $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$



Indicación del punto final

- 1. Autoindicación
- 2. Almidón
 - Temperatura
 - Sustancias orgánicas
 - Mercurio (II)
 - Medio muy ácido





Disolución patrón de yodo

- **Yodo resublimado**

- Disolver en agua + yoduro potásico
- Emplear agua libre de metales pesados
- Utilizar recipientes con cierre hermético
- Operar en frío
- Usar frascos de color topacio
- Normalización:



- **Yodato potásico (+ exceso de yoduro)**





Yodimetrías: aplicaciones

DIRECTAS

Especie analizada	Reacción	Observaciones
As(III)	$\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$	Medio NaHCO_3
Sb(III)	$\text{SbO}^+ + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SbO}_2^+ + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	Medio NaHCO_3 (ac. tartárico)
Sn(II)	$\text{SnCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^- \longrightarrow \text{SnCl}_6^{2-} + 2\text{e}^-$	
N_2H_4	$\text{N}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{N}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	Medio NaHCO_3
Cisteína, glutatión	$2\text{RSH} \longrightarrow \text{RSSR} + 2\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	pH 4-5
Acido ascórbico (Vitamina C)	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$	Medio ácido

RETROCESO

SO_2	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$ $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	Tratar con exceso de I_2 en medio ácido diluido. El I_2 sin reaccionar se valora con $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
Glucosa (y otros reductores)	$\text{R-CHO} + 3\text{OH}^- \longrightarrow$ $\longrightarrow \text{R-COO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	Se añade exceso de I_2 y NaOH . A los 5 minutos se añade HCl y se valora el exceso de I_2 con $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$



- $\text{I}_3^- + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 3 \text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$
- Mecanismo
 - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_3^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_3\text{I}^- + 2 \text{I}^-$
 - $\text{S}_2\text{O}_3\text{I}^- + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + \text{I}^-$
 - $\text{I}^- < 0.003 \text{ M}$:
 - $\text{S}_2\text{O}_3\text{I}^- + 3 \text{I}_3^- + 5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-} + 10 \text{H}^+ + 10 \text{I}^-$
- Consideraciones
 - $\text{pH} < 7$
 - En medio alcalino: $4 \text{I}_3^- + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 10 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-} + 12 \text{I}^- + 5 \text{H}_2\text{O}$
 - A pH entre 8 y 9 el yodo se dismuta
 - En medio ácido fuerte: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S} + \text{H}_2\text{SO}_3$
 - $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{I}^-$



Aplicaciones

- “cloro activo” en agentes blanqueantes
 - $2 \text{ClO}^- + 4 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
 - “cloro activo”: porcentaje de cloro (en peso) que libera el producto al ser tratado con ácidos
- Peróxido de hidrógeno
 - $\text{H}_2\text{O}_2 + 3 \text{I}^- + 2 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{I}_3^-$ (catalizador)
- Cobre(II)
 - $2 \text{Cu}^{2+} + 5 \text{I}^- \rightarrow 2 \text{CuI(s)} + \text{I}_3^-$
 - pH entre 0.5 y 4
 - Adsorción de I_2 por el precipitado
 - Normalizar el $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ con Cu electrolítico
 - Añadir SCN^- antes del punto final
 - Utilizar gran exceso de I^- ($\text{CuI} + \text{I}^- \rightarrow \text{CuI}_2^-$)
- O_2 disuelto (método de Winkler)
 - $2 \text{Mn(II)} + 4 \text{OH}^- + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ (pH>9)
 - $\text{MnO}_2 + 2 \text{I}^- + 4 \text{H}^+ \rightarrow \text{Mn(II)} + \text{I}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$