

VALORACIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN(T-8)

I. Introducción

Consideraciones generales de las reacciones rédox

II. Curvas de valoración redox

Fundamento. Cálculo de potencial en el punto de equivalencia. Factores que afectan a las curvas de valoración. Valoración de sistemas rédox de un solo componente. Valoración de sistemas rédox de varios componentes. Valoraciones por retroceso.

III. Detección del punto final

Autoindicadores, indicadores específicos e indicadores redox propiamente dichos.

IV. Tratamientos previos en valoraciones redox

Reactivos auxiliares reductores. Reactivos auxiliares oxidantes.
(Fundamentos de Química Analítica, Skoog & West, p.510-514, Novena edición)

V. Aplicaciones

Aplicaciones de reductores estándar. Aplicaciones de oxidantes estándar. Determinación de la humedad por Karl Fischer.

(Fundamentos de Química Analítica, Skoog & West, p.515-531., Novena edición)

Generalidades de oxidación-reducción

Las volumetrías basadas en una reacción de oxidación-reducción entre el reactivo valorante y la sustancia problema tienen un campo de aplicación muy extenso.

Tanto **especies orgánicas como inorgánicas** pueden determinarse mediante este método de análisis clásico.

La **dificultad principal** en su desarrollo ha sido la **detección del punto final**.

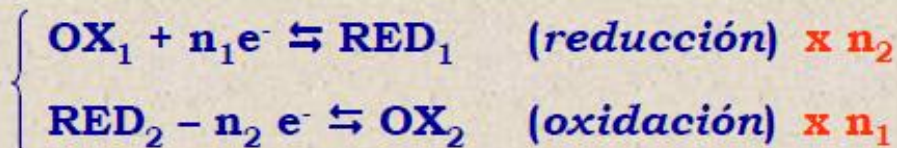
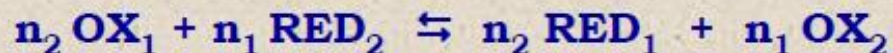
La investigación sobre indicadores rédox y el desarrollo de métodos instrumentales (potenciométricos y amperométricos), ha permitido superar este inconveniente.

La **lentitud** de algunas reacciones redox implica el uso frecuente de **catalizadores** y que las **determinaciones volumétricas se realicen de manera indirecta; es decir, por retroceso**.

La **magnitud que se sigue** es el **potencial redox** de un sistema determinado que viene dado por la **ecuación de Nernst**.

Generalidades de oxidación-reducción

Una reacción de oxidación/reducción (reacción rédox) es una reacción en la que se transfieren electrones entre dos sustancias químicas, el reductor (especie dadora de e-) y el oxidante (especie aceptora de e-):



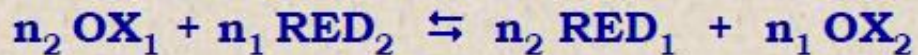
Potencial de electrodo: potencial de una celda formada por el electrodo en cuestión actuando como cátodo y el electrodo estándar de hidrógeno actuando como ánodo. Es un potencial de reducción.

Potencial estándar de electrodo (E_0): potencial de electrodo cuando todos los reactivos y productos que aparecen en la semirreacción tienen actividad la unidad.

Potencial formal: potencial de electrodo cuando las concentraciones de los reactivos y los productos de una semirreacción son exactamente 1M y las concentraciones de todas las demás especies están especificadas.

Son llamados potenciales condicionales.

Cálculo de la constante de equilibrio de una reacción redox



Ecuaciones de Nernst

$$E_1 = E_1^0 + \frac{0.059}{n_1} \log \frac{[\text{OX}_1]}{[\text{RED}_1]} \quad E_2 = E_2^0 + \frac{0.059}{n_2} \log \frac{[\text{OX}_2]}{[\text{RED}_2]}$$

Cálculo de la Cte. de Equilibrio de una reacción redox

$$E_{\text{CÉLULA}} = 0 = E_{\text{CÁTODO}} - E_{\text{ÁNODO}} = E_{\text{OX}_1} - E_{\text{RED}_2} \Rightarrow E_{\text{OX}_1} = E_{\text{RED}_2}$$

$$\log K_{\text{EQ}} = \frac{n_1 \cdot n_2}{0.059} \cdot (E_{\text{OX}_1}^0 - E_{\text{OX}_2}^0)$$

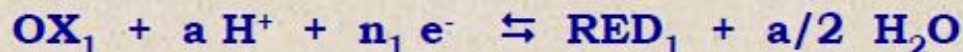
Cálculo del potencial en el punto de equivalencia de una reacción rédox

$$E = E_1 = E_1^0 + \frac{0.059}{n_1} \log \frac{[\text{OX}_1]}{[\text{RED}_1]} \qquad E = E_2 = E_2^0 + \frac{0.059}{n_2} \log \frac{[\text{OX}_2]}{[\text{RED}_2]}$$

$$(n_1 + n_2) \cdot E = n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0 + 0.059 \log \frac{[\text{OX}_1][\text{OX}_2]}{[\text{RED}_1][\text{RED}_2]}$$

$$\left. \begin{array}{l} n_2 [\text{OX}_1] = n_1 [\text{RED}_2] \\ n_1 [\text{OX}_2] = n_2 [\text{RED}_1] \end{array} \right\}$$

$$E_{\text{PE}} = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{(n_1 + n_2)}$$



$$(n_1 + n_2) \cdot E = n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0 + 0.059 \log \frac{[\text{OX}_1][\text{OX}_2][\text{H}^+]^a}{[\text{RED}_1][\text{RED}_2]}$$

$$E_{\text{PE}} = \frac{n_1 E_1^0 + n_2 E_2^0}{(n_1 + n_2)} - \frac{0.059 \cdot a \cdot \text{pH}}{(n_1 + n_2)}$$

Curvas de valoración rédox

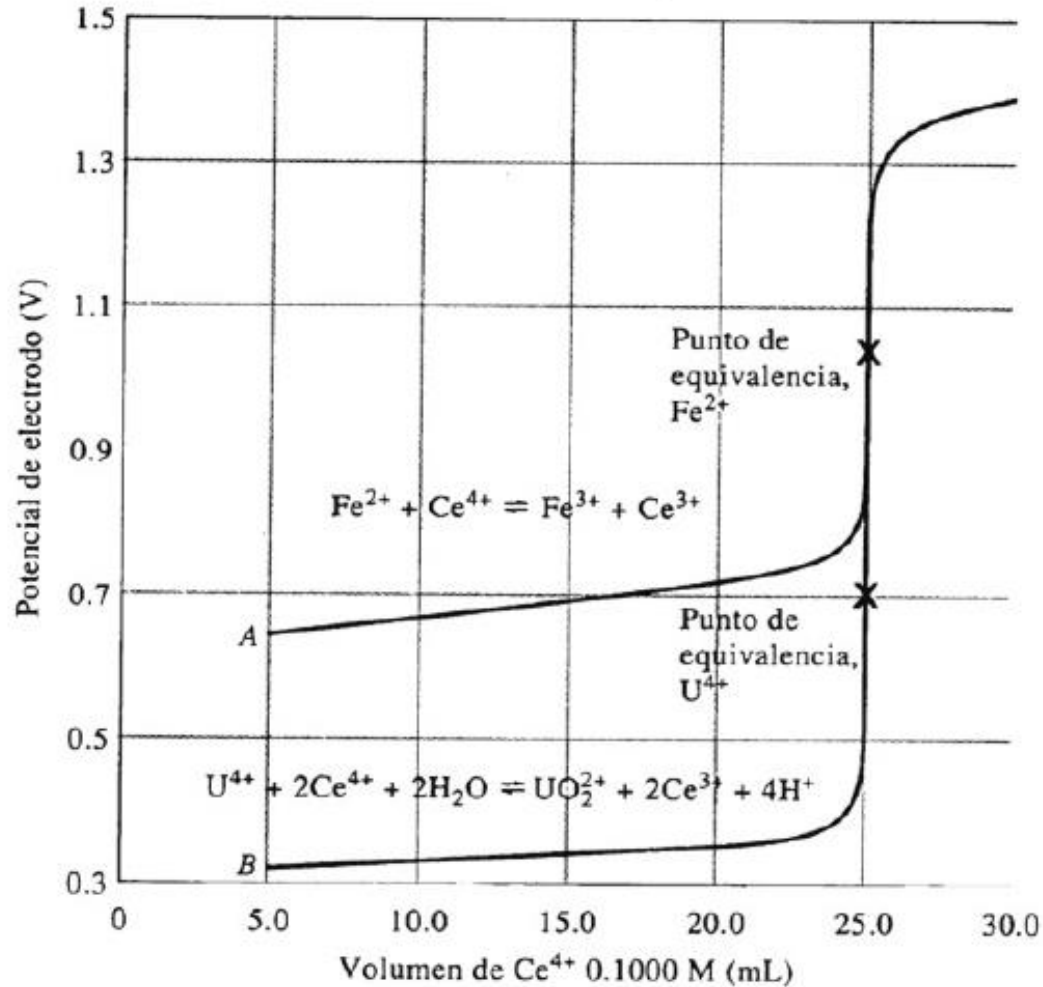


Figura 1 Curvas de titulación con Ce^{4+} 0.1000 M. A: titulación de 50.00 mL de Fe^{2+} 0.05000 M. B: titulación de 50.00 mL de U^{4+} 0.02500 M.

Curvas de valoración rédox

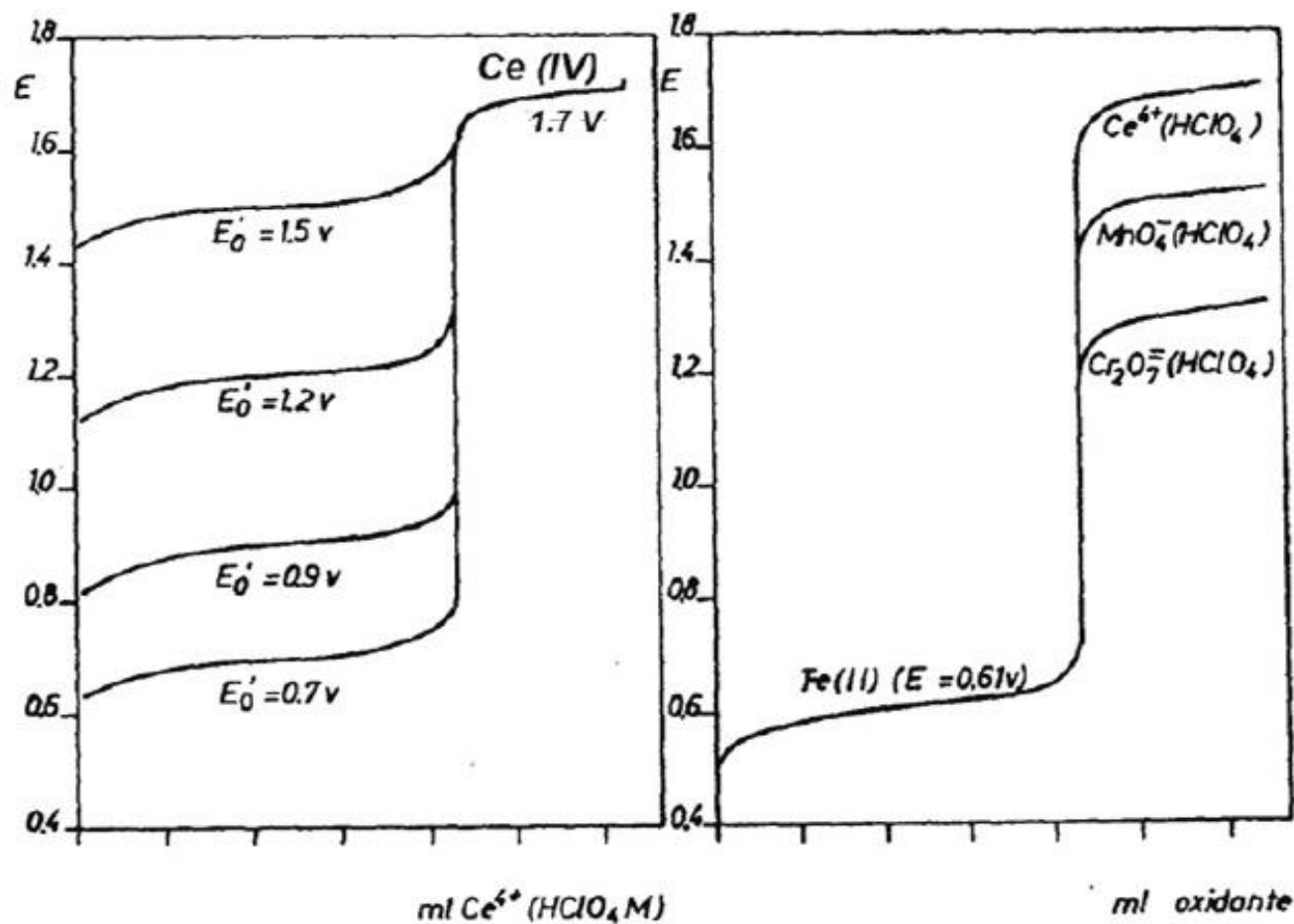


Figura 2. Influencia de los valores relativos de los potenciales actuales en las curvas de valoración redox. (1) Valoración de distintos reductores con Ce(IV) en HClO_4 M. (2) Valoración de una disolución de Fe(II) con distintos oxidantes.

Curvas de valoración redox

Efecto de la concentración

- ❑ La **cuantitatividad de la reacción** redox no está influenciada por la dilución siempre y cuando:
 - a) no difiera el número de moles del reactivo y del producto en una semireacción, p.e.: $I_3^- + 2 e^- \rightleftharpoons 3 I^-$
 - b) el pH no ejerza influencia en el potencial normal; o
 - c) no existan otras especies que afecten al equilibrio redox
- ❑ La **cinética de la reacción** redox está influenciada por la dilución.

Efecto del pH y la presencia de aniones

- ❑ Raro es el sistema redox que no se ve influenciado por el **pH** a través del **potencial formal**. Así, muchas valoraciones redox son factibles sólo en zonas determinadas de pH, generalmente ácido.
- ❑ El **anión** del ácido ejerce su influencia a través de la formación de complejos con las distintas especies que intervienen en el sistema redox, modificando el **potencial formal**.

Curvas de valoración rédox

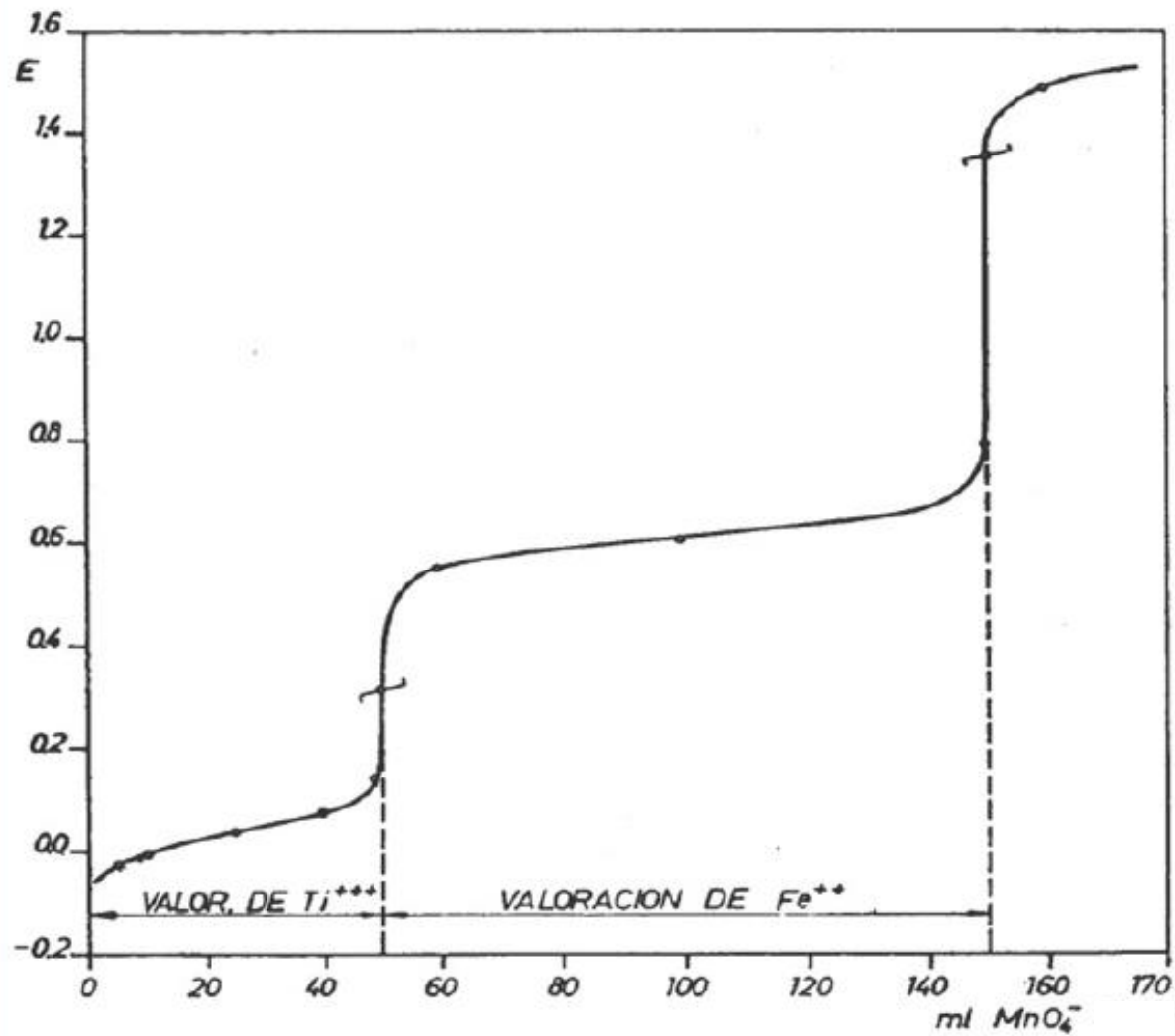


Figura 3. —Valoración de sistemas multicomponentes. Valoración de 50 ml de disolución 0,1 M en Ti(III) y 0,2 M en Fe(II) con disolución de KMnO_4

Detección del punto final

- ❑ Procedimiento visual: **indicadores**
- ❑ Procedimiento instrumental: **instrumentos** (potenciómetros)

Indicadores visuales

Originan un cambio en el color de la disolución valorada cuando se produce una variación brusca en el potencial redox del sistema.

- Autoindicadores.** Sustancias oxidantes o reductoras coloreadas que al mismo tiempo que pueden ser usadas como valorantes, actúan como sus propios indicadores de punto final, p.e., MnO_4^-
- Indicadores específicos.** Sustancias que reaccionan de forma específica con alguno de los componentes de la reacción de valoración, produciendo un cambio de color como consecuencia de la formación de productos coloreados. Por ejemplo, el **almidón**
- Indicadores redox verdaderos.** Sustancias orgánicas que cambian de color cuando se oxidan o reducen.

Detección del punto final

Indicadores redox verdaderos



$$E = E_{\text{In}}^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{In}_{\text{OX}}]}{[\text{In}_{\text{RED}}]}$$

$$\left. \begin{array}{l} [\text{In}_{\text{OX}}] \approx 10 [\text{In}_{\text{RED}}] \quad \star \text{ COLOR A} \\ [\text{In}_{\text{OX}}] \approx 1/10 [\text{In}_{\text{RED}}] \quad \star \text{ COLOR B} \end{array} \right\} E = E_{\text{In}}^0 \pm \frac{0.059}{n}$$

- ❑ Debe elegirse un indicador cuyo potencial normal, o a alguno de los límites del intervalo de viraje, esté lo más próximo posible al potencial correspondiente al punto de equivalencia.
- ❑ Los protones intervienen en la reducción de muchos indicadores, y por tanto el intervalo de potenciales en el cual se produce el cambio de color también depende a menudo del pH.

Tratamientos previos en volumetrías rédox

En toda valoración redox, el analito tiene que encontrarse en un único estado de oxidación antes de llevarse a cabo. Se requiere, por tanto de un reactivo auxiliar que permita transformar cuantitativamente el analito en un único estado de oxidación antes de su valoración. Además, los excesos del reactivo auxiliar no consumido deben poder eliminarse fácilmente, porque esos excesos habitualmente interfieren consumiendo parte del reactivo valorante.

Reactivos auxiliares reductores

- Metales: Zn, Cd, Al, Pb, Cu, Ni, Hg y Ag
 - **Reductor de Jones**: $\text{Zn(Hg)} (s) \Rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2 e^-$
 - **Reductor de Walden**: $\text{Ag} (s) + \text{Cl}^- \Rightarrow \text{AgCl} (s) + e^-$
- Reductores gaseosos: H_2S y SO_2

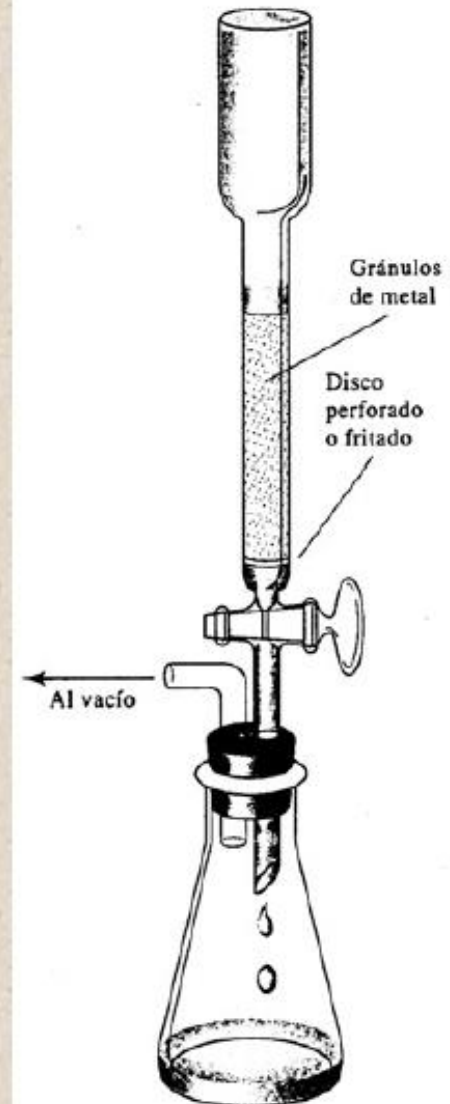


Figura 4. Sistema reductor de Jones o de Walden.

Tratamientos previos en volumetrías rédox

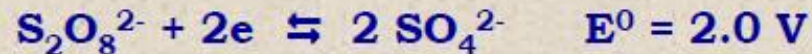
Reactivos auxiliares oxidantes

Bismutato de sodio

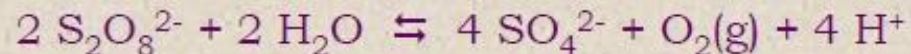


El exceso de reactivo se separa por filtración

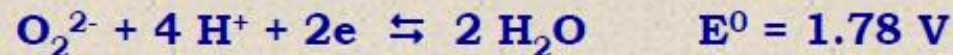
Persulfato de amonio



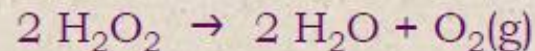
El exceso de reactivo se descompone por ebullición:



Peróxido de sodio



El exceso de reactivo se elimina por ebullición:

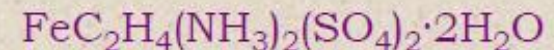


Aplicaciones de reductores estándar

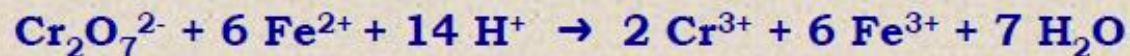
Las disoluciones estándar de la mayoría de agentes reductores tienden a reaccionar con el oxígeno atmosférico. Por esta razón, se utilizan **métodos indirectos**:

□ **Hierro (II)** (en medio $\approx 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$)

- Sulfato de hierro (II) y amonio (sal de Mohr): $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- Sulfato de hierro (II) etilendiamina (sal de Oesper):



Procedimiento: añadir a la muestra un exceso medido de disolución de Fe(II), valorando inmediatamente a continuación el exceso con una disolución estándar de *dicromato potásico*. Inmediatamente antes o después de valorar la muestra, se estandariza la disolución de Fe (II):



Determinación de: peróxidos orgánicos; Cr (VI); Ce (IV); Mo (VI);
nitrato; clorato; perclorato;...

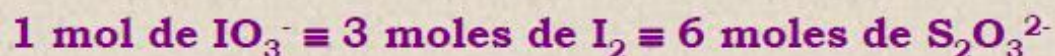
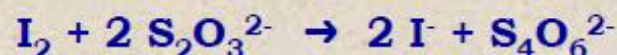
Aplicaciones de reductores estándar

□ Tiosulfato sódico

La determinación de oxidantes con tiosulfato sódico se basa en un método indirecto en el que participa el yodo formado en un paso intermedio :

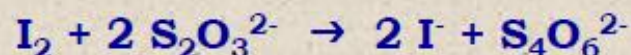
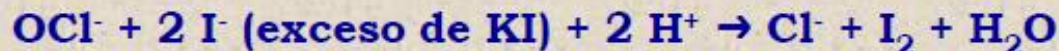
1. Adición de un exceso no medido de KI a una disolución ligeramente ácida de la muestra del analito.
2. La reducción del analito por el yoduro produce una cantidad de yodo equivalente a la del analito presente.
3. El yodo liberado se valora después con una disolución estándar de tiosulfato sódico, utilizando almidón como indicador.

Estandarización del tiosulfato con yodato potásico (patrón primario) en presencia de un exceso de yoduro:



Aplicaciones de reductores estándar

□ Tiosulfato sódico



Algunas aplicaciones del tiosulfato de sodio como reductor

Analito	Semireacción	Condiciones Especiales
IO_4^-	$\text{IO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7\text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{I}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	Solución ácida
	$\text{IO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{IO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	Solución neutra
IO_3^-	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	Ácido fuerte
BrO_3^- , ClO_3^-	$\text{XO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{X}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	Ácido fuerte
Br_2 , Cl_2	$\text{X}_2 + 2\text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2\text{X}^-$	
NO_2^-	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}(g) + \text{H}_2\text{O}$	
Cu^{2+}	$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{CuI}(s)$	
O_2	$\text{O}_2 + 4\text{Mn}(\text{OH})_2(s) + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{Mn}(\text{OH})_3(s)$	Solución básica
	$\text{Mn}(\text{OH})_3(s) + 3\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	Solución ácida
O_3	$\text{O}_3(g) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2(g) + \text{H}_2\text{O}$	
Peróxido orgánico	$\text{ROOH} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{ROH} + \text{H}_2\text{O}$	

Aplicaciones de oxidantes estándar

Algunos oxidantes comunes utilizados como soluciones patrón

Reactivo	Producto de reacción	Potencial estándar, V	Estandarizado con	Indicador	Estabilidad
Permanganato de potasio, KMnO_4	Mn^{2+}	1.51	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Fe, As_2O_3	MnO_4^-	(b)
Bromato de potasio, KBrO_3	Br^-	1.44	KBrO_3	(1)	(a)
Cerio(IV), Ce^{4+}	Ce^{3+}	1.44‡	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Fe, As_2O_3	(2)	(a)
Dicromato de potasio, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Cr^{3+}	1.33	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Fe	(3)	(a)
Yodo, I_2	I^-	0.536	$\text{BaS}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	almidón	(c)

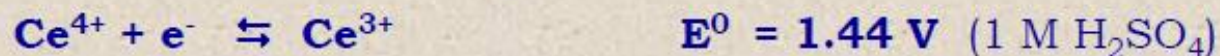
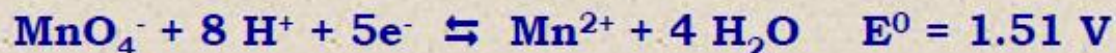
* (1) α -Naftoflavona; (2) complejo de 1,10-fenantrolina con hierro(II) (ferroína); (3) ácido difenilaminosulfónico.

† (a) estable indefinidamente; (b) moderadamente estable, necesita valoraciones periódicas; (c) ligeramente inestable, necesita valoraciones frecuentes.

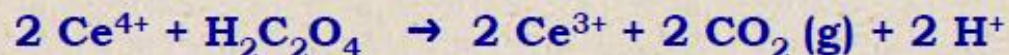
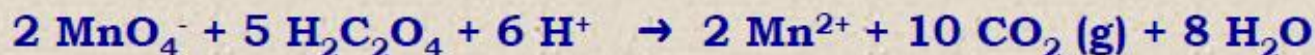
‡ E° en H_2SO_4 1 M.

Aplicaciones de oxidantes estándar

□ Permanganato potásico y Cerio (IV)



- **Estandarización** con **oxalato de sodio** (patrón primario):



- **Indicador:**

MnO_4^- : autoindicador

Ce (IV): complejo de Fe(II) con 1,10-fenantrolina

Aplicaciones de oxidantes estándar

Algunas aplicaciones de las soluciones de permanganato de potasio y de cerio(IV)

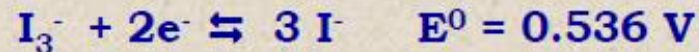
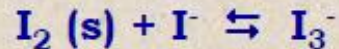
Analito	Semireacción	Condiciones
Sn	$\text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2e^-$	Reducción previa con Zn
H_2O_2	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2e^-$	
Fe	$\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + e^-$	Reducción previa con SnCl_2 o con los reductores de Jones o Walden
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + e^-$	
V	$\text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{V}(\text{OH})_4^+ + 2\text{H}^+ + e^-$	Reducción previa con Bi amalgamado o con SO_2
Mo	$\text{Mo}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{MoO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3e^-$	Reducción previa con el reductor de Jones
W	$\text{W}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{WO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3e^-$	Reducción previa con Zn o Cd
U	$\text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e^-$	Reducción previa con el reductor de Jones
Ti	$\text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e^-$	Reducción previa con el reductor de Jones
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	
Mg, Ca, Zn, Co, Pb, Ag	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	Oxalatos metálicos poco solubles, se filtran, se lavan y se disuelven en ácido; titulación del ácido oxálico liberado
HNO_2	$\text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^-$	Tiempo de reacción 15 min; titulación por retroceso del KMnO_4 en exceso
K	$\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6 + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 6\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 2\text{K}^+ + \text{Na}^+ + 11e^-$	Se precipita como $\text{K}_2\text{NaCo}(\text{NO}_2)_6$; se filtra y se disuelve en KMnO_4 ; el exceso de KMnO_4 se titula por retroceso
Na	$\text{U}^{4+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{UO}_2^{2+} + 4\text{H}^+ + 2e^-$	Se precipita como $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{OAc})_9$, se filtra, se lava y se disuelve; el U se determina como se describió antes

Aplicaciones de oxidantes estándar

□ Yodo

Oxidante débil que se utiliza principalmente para la determinación de reductores fuertes.

El yodo es muy poco soluble en agua (0.001 M), por ello, se disuelve en disoluciones moderadamente concentradas de yoduro potásico:



- **Estandarización** con **tiosulfato de sodio anhidro** (patrón primario)

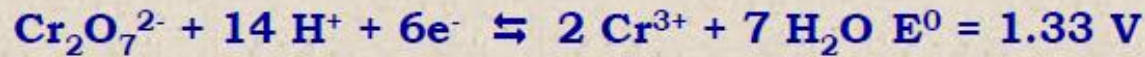
- **Indicador:** almidón

Algunas aplicaciones de las soluciones de yodo

Analito	Semireacción
As	$\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
Sb	$\text{H}_3\text{SbO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{SbO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
Sn	$\text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^-$
H_2S	$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{S}(\text{s}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
SO_2	$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^-$
N_2H_4	$\text{N}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
Ácido ascórbico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

Aplicaciones de oxidantes estándar

□ Dicromato

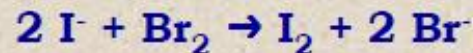
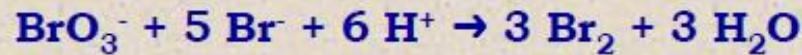


- **Patrón primario**

- **Indicador:** ácido difenilaminosulfónico

□ Bromato

Patrón primario que se utiliza como fuente estable y conveniente de bromo para la determinación de compuestos orgánicos que reaccionan con bromo:



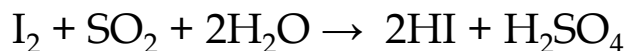
- **Yodo liberado** se valora con patrón primario de **tiosulfato sódico**

Determinación de agua con el reactivo de Karl Fischer

En la industria y el comercio, uno de los métodos analíticos usados más ampliamente es el procedimiento de valoración de Karl Fischer para la determinación de agua en varios tipos de sólidos y líquidos orgánicos.

Este importante método volumétrico **está basado en una reacción de oxidación/reducción** que es relativamente específica para agua.

La reacción de Karl Fischer está basada sobre la oxidación de dióxido de azufre por parte del yodo. En un disolvente que no es ni ácido ni básico (disolvente aprótico) la reacción es:



Por cada mol de yodo, se consumen dos moles de agua

Para el análisis volumétrico, el reactivo clásico de Karl Fischer consiste en I_2 , SO_2 , piridina y metanol anhidro o algún otro disolvente adecuado. Para estabilizar la estequiometría y desplazar el equilibrio químico hacia el lado derecho, Fisher añadió piridina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) y utilizó metanol anhidro como disolvente. Un gran exceso de piridina fue empleado para formar el complejo entre I_2 y SO_2 .

