

# Tema 7. Volumetrías de oxidación-reducción

## Demanda Química de Oxígeno (DQO) en aguas

SE DEFINE como la cantidad de oxígeno consumido por las materias reductoras que hay en el agua y que se oxidan en unas condiciones definidas

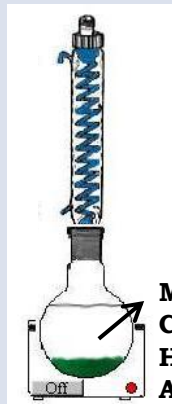


### FUNDAMENTO:

Se basa en una valoración por retroceso. VALORANTE:  $\text{Fe}^{2+}$

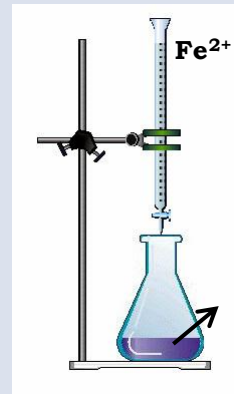
PROCEDIMIENTO: se añade un volumen exactamente medido de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  a la muestra de agua (exceso de oxidante). La reacción se lleva en medio  $\text{H}_2\text{SO}_4$  calentando a ebullición durante 2 h en presencia de  $\text{Ag}^+$  (catalizador).

#### TRATAMIENTO MUESTRA



Muestra de agua  
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  en exceso  
 $\text{H}_2\text{SO}_4$   
 $\text{Ag}^+$

#### VALORACIÓN $\text{Fe}^{2+}$



$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  sin reaccionar  
Ferroína (azul pálido a rojo)

La DQO se expresa en  $\text{mg O}_2$  consumido/L agua



$$\begin{aligned} \text{mmoles materia oxidable} &= \text{mmoles O}_2 = \text{mmoles Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ que reaccionan} = \\ &= \text{mmoles Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ añadidos} - \text{mmoles Fe}^{2+} \text{ (valoración)} \end{aligned}$$

# Tema 7. Volumetrías de oxidación-reducción

## Método de Karl Fisher para la determinación de agua

### FUNDAMENTO:

Se basa en la oxidación del  $\text{SO}_2$  mediante  $\text{I}_2$  en un disolvente aprótico



Se consumen 2 moles de agua por cada mol de yodo

Sin embargo, la estequiometría puede variar de 2:1 a 1:1 dependiendo de la presencia de ácidos y bases en la disolución

### Muestras



Líquidos orgánicos



Alimentos



Cosméticos



Medicamentos



Aceites y combustibles

Para estabilizar la estequiometría y desplazar el equilibrio hacia la derecha, se añade piridina ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ) en exceso y como disolvente metanol anhidro



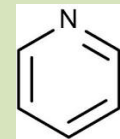
PASO 1



PASO 2

**ESTEQUIOMETRÍA: 1 mol  $\text{I}_2$  por mol de  $\text{H}_2\text{O}$  presente en la muestra**

donde  $\text{I}_2$ ,  $\text{SO}_2$  y  $\text{SO}_3$  aparecen como complejos formados por la piridina

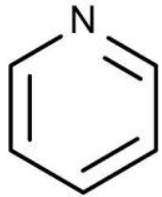


PIRIDINA

# Tema 7. Volumetrías de oxidación-reducción

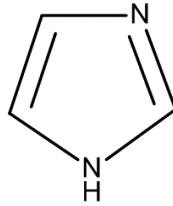
## Método de Karl Fisher para la determinación de agua

### QUÍMICA LIBRE DE PIRIDINA:



PIRIDINA  
(Olor desagradable)

Se sustituye por



IMIDAZOL

### Muestras



Líquidos orgánicos



Alimentos



Cosméticos



Medicamentos



Aceites y combustibles

Con IMIDAZOL ocurre la siguiente reacción:

(1) SOLVÓLISIS



(2) ACCIÓN REGULADORA



(3) REDOX



**ESTEQUIOMETRÍA:** 1 mol I<sub>2</sub> por mol de H<sub>2</sub>O presente en la muestra

El reactivo de Karl Fisher no es patrón primario

**PUNTO FINAL:** medidas electroanalíticas

