

# QUÍMICA ANALÍTICA I



## Etapa analítica

Análisis volumétrico :

### Titulaciones de óxido-reducción

2019

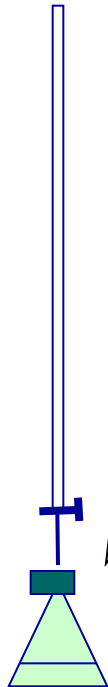
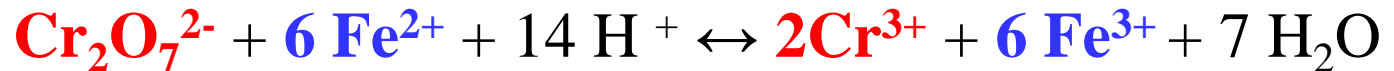
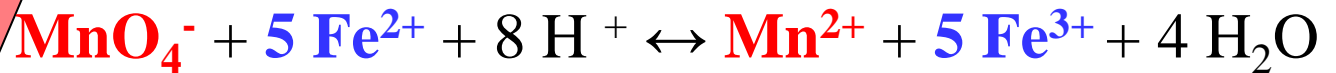
- ✓ Equilibrio Redox
- ✓ Celdas electroquímicas
- ✓ Relación de E celda y K equilibrio
- ✓ Factores que afectan el potencial (E')
- ✓ Análisis volumétrico: Titulación Redox
- ✓ Detección del punto final de la titulación
- ✓ Aplicaciones

Una reacción redox es una reacción de transferencia de electrones entre una especie que se **OXIDA** y otra que se **REDUCE**.

**Ce(IV)**



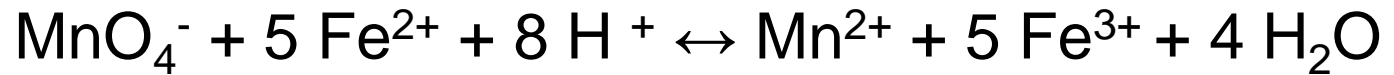
Otras reacciones importantes:



**Fe(II)**

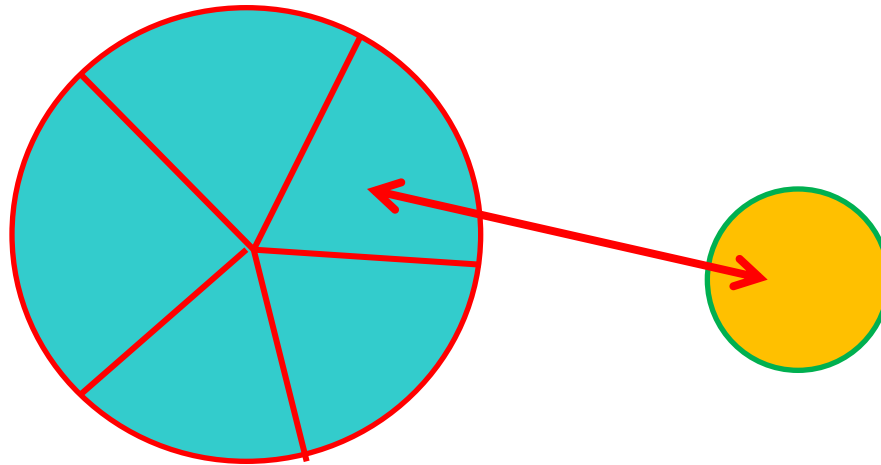
**Importante: Balancear  
correctamente la ecuación  
para conocer el  
Peso Equivalente**

## Balanceo de ecuación:



$$\text{Peq}_{\text{MnO}_4} = \text{PF}/5$$

$$\text{Peq}_{\text{Fe}} = \text{PA}/1$$



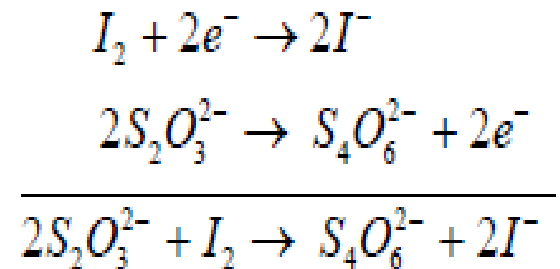
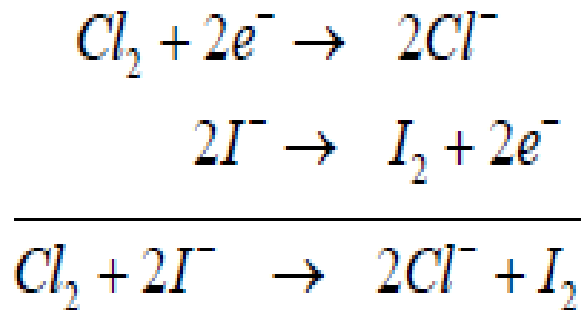
# Reacción volumétrica directa

## Analito + Patrón → Producto

Las titulaciones también pueden ser  
**INDIRECTAS:**

- El analito reacciona con un reactivo intermediario.

*Ejemplo:* titulación yodométrica del **cloro activo**  
**en lavandina**



Es importante notar que:

$$\text{meq S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{meq I}_2 = \text{meq Cl}_2$$

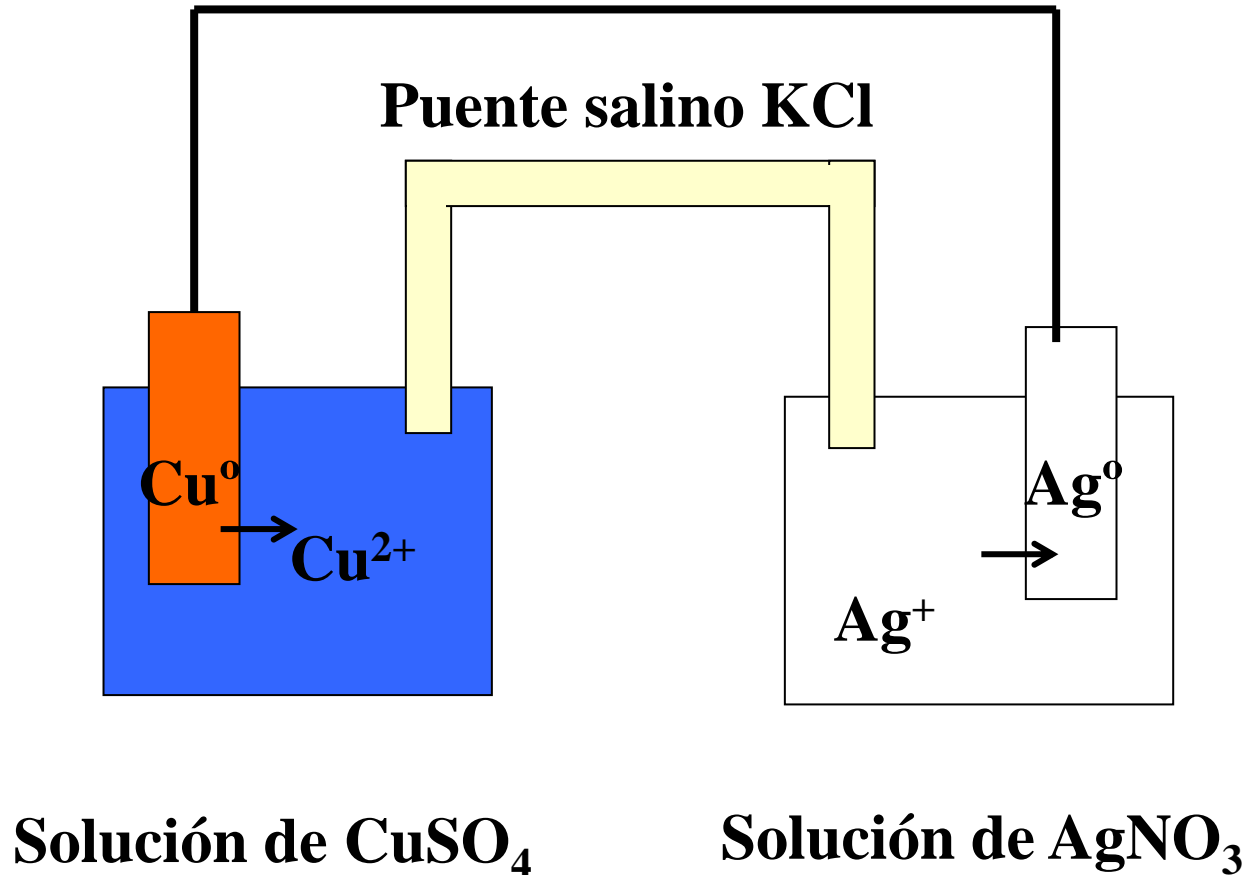
# Celdas Electroquímicas

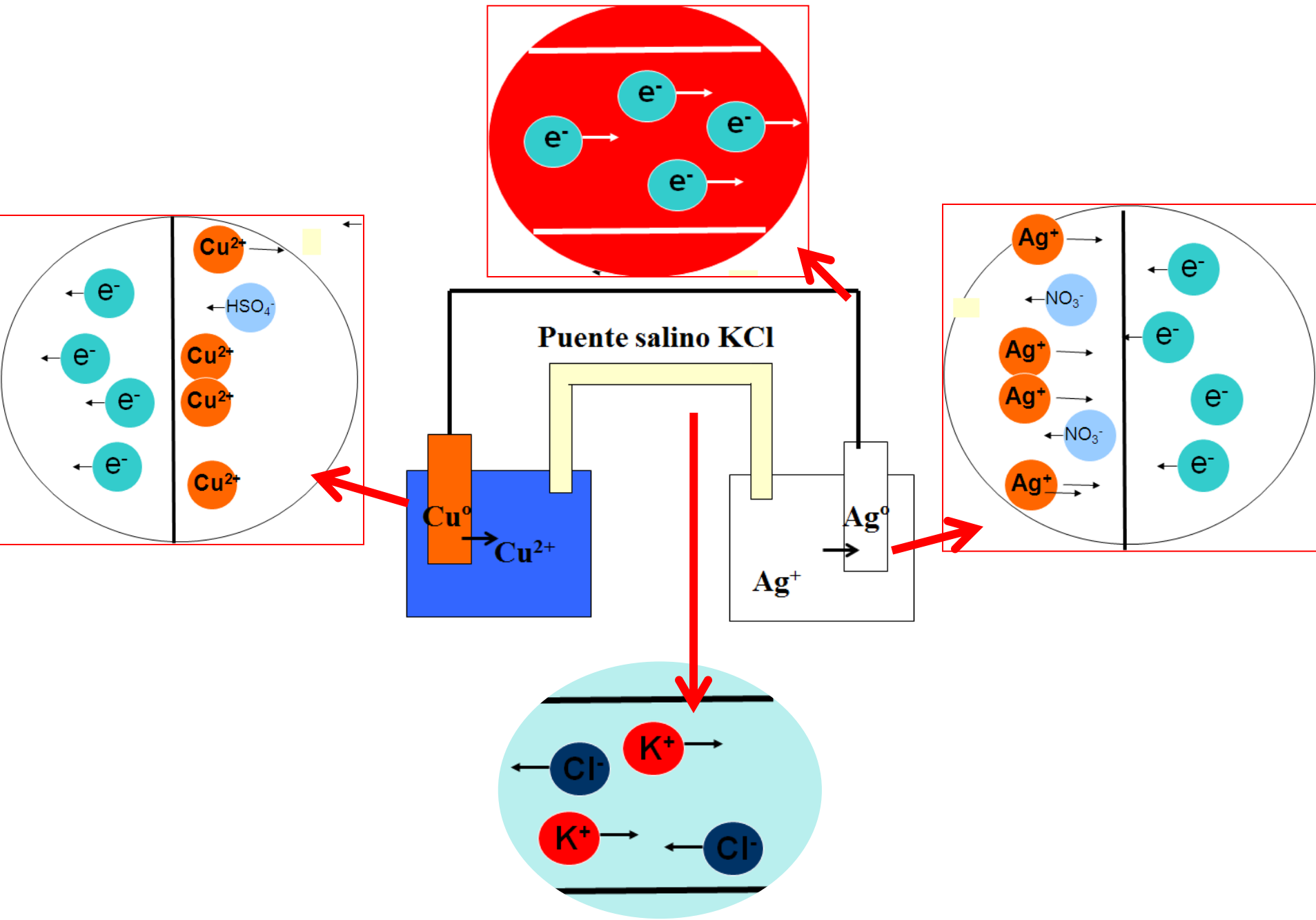
## Celda Electrolítica:

- Basada en reacción redox no espontánea  $\Delta E^0 < 0$

## Celda Galvánica:

- Basada en reacción redox espontánea  $\Delta E^0 > 0$



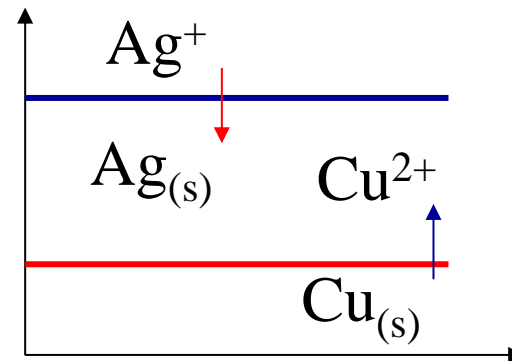


# Representación esquemática de las Celdas Electroquímicas

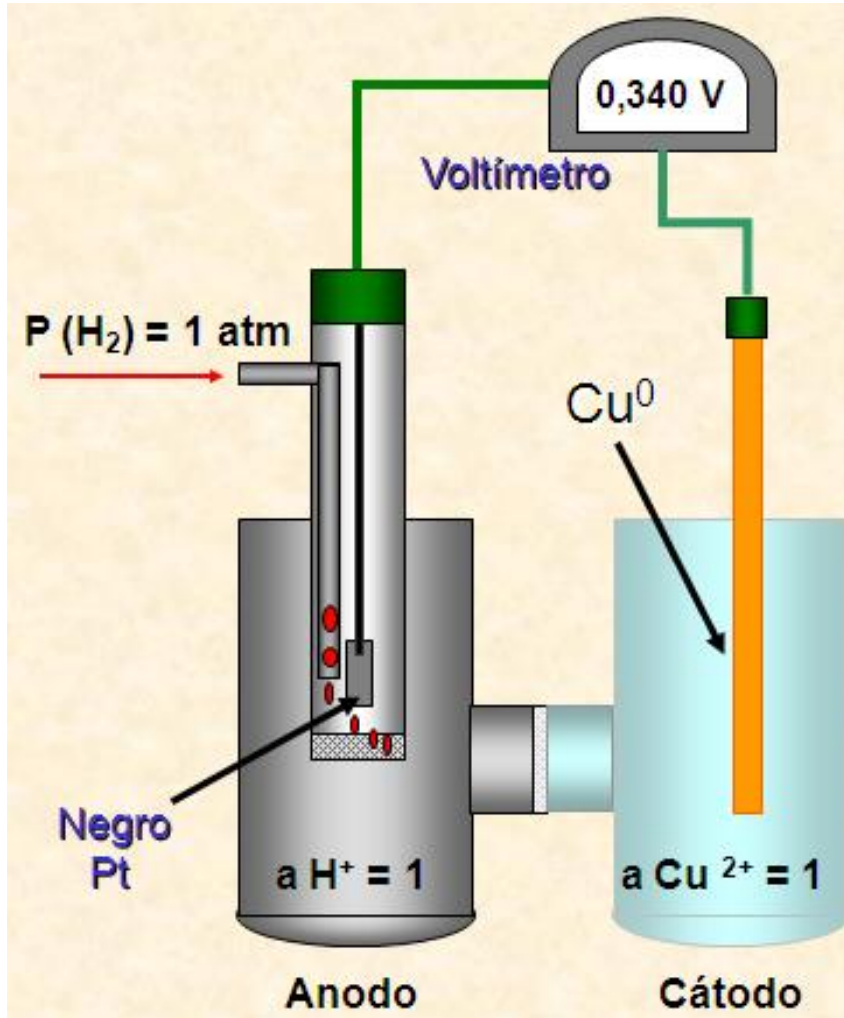


- El **ánodo** siempre se escribe del lado izquierdo.
- Las líneas verticales representan límites de fases.
- La doble línea vertical representa el **punto salino**. Es un **potencial de unión líquida** debido a diferencia en las velocidades de los iones en la solución.

**Potencial de Reducción Catódica**



# Potencial estándar de electrodo



ENH      Electrodo de interés

## Potencial Normal o Estándar de Electrodo ( $E^\circ$ ) de una semirreacción:

Potencial medido frente al ENH y cuando las ACTIVIDADES de todos los reactivos y productos son igual a 1.



$$E_{\text{celda}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}}$$

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{incógnita}} - E_{\text{referencia}}$$

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{incógnita}} - E_{\text{ENH}}$$

**Por convención:  $E_{\text{ENH}} = 0$**



# Potenciales formales

## Potencial Formal de Electrodo ( $E^{\circ'}$ )

Potencial de electrodo medido contra el ENH en condiciones tales que la relación de **concentraciones analíticas** de reactivos y productos, tal como aparecen en la ecuación de Nernst, es exactamente igual a **1** y **las concentraciones de todas las demás especies en el sistema se especifican claramente.**

Ejemplo:



Pero si se lo mide en  $\text{HClO}_4$  1.00 M y con una concentración 1.00 M de  $\text{Ag}^+$ , el potencial será:  $E^{\circ'} = 0.792 \text{ V}$

# Medición de potenciales

- ❑ Según el Convenio de Estocolmo (1953) o IUPAC, el potencial de electrodo se refiere a un proceso de semicelda escrito como **REDUCCIÓN**.
- ❑ El signo de un potencial de electrodo está determinado por el signo correspondiente del electrodo de su semicelda cuando se halle acoplado al ENH.
- ❑ Cuando la semicelda actúa espontáneamente como cátodo, el **potencial de electrodo es positivo** (se reduce espontáneamente).
- ❑ Cuando la semicelda se comporta como ánodo, el potencial es negativo.

# Potenciales estándar de electrodo

Reacción	$E^{\circ}$ (25°C) / V
$\text{Cl}_2 + 2 e^- \leftrightarrow 2 \text{Cl}^-$	1,359
$\text{Ag}^+ + e^- \leftrightarrow \text{Ag(s)}$	0,799
$\text{Fe}^{3+} + e^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$	0,771
$\text{Cu}^{2+} + 2 e^- \leftrightarrow \text{Cu(s)}$	0,337
<b><math>2 \text{H}^+ + 2 e^- \leftrightarrow \text{H}_2(\text{g})</math></b>	<b>0,000</b>
$\text{Cd}^{2+} + 2 e^- \leftrightarrow \text{Cd(s)}$	- 0,403
<b><math>\text{Zn}^{2+} + 2 e^- \leftrightarrow \text{Zn(s)}</math></b>	<b>- 0,763</b>

Formación de  $\text{H}_2$  cuando se agrega  $\text{Zn(s)}$  a solución de  $\text{HCl}$

# Efecto de la concentración

## Ecuación de *Nernst*

Representa la relación cuantitativa entre actividades y el potencial de electrodo.

Dada la siguiente reacción general reversible:



$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_C^c \times a_D^d}{a_B^b}$$

$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log \frac{a_C^c \times a_D^d}{a_B^b}$$

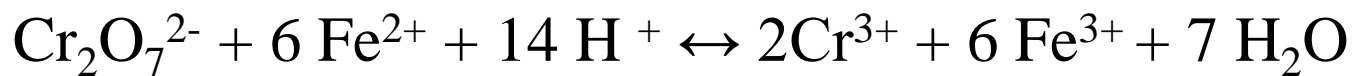
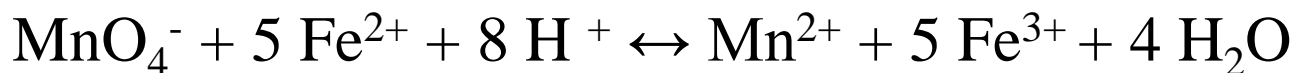
$$E = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[C]^c \times [D]^d}{[B]^b}$$

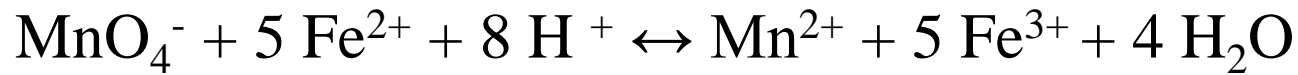
# Efecto de la concentración

## Ecuación de *Nernst*

Representa la relación cuantitativa entre actividades y el potencial de electrodo: se escribe siempre usando la **semi reacción en el sentido de la reducción.**

¿Cómo se escribe para estas reacciones?

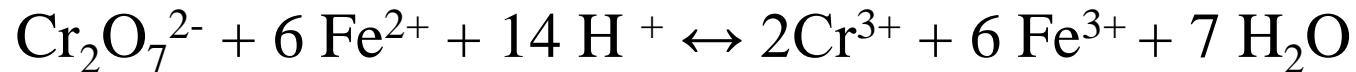




$$E_{\text{ánodo}} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$E_{\text{cátodo}} = E^{\circ}_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} - \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}$$

**Semi reacción en el sentido de la reducción**

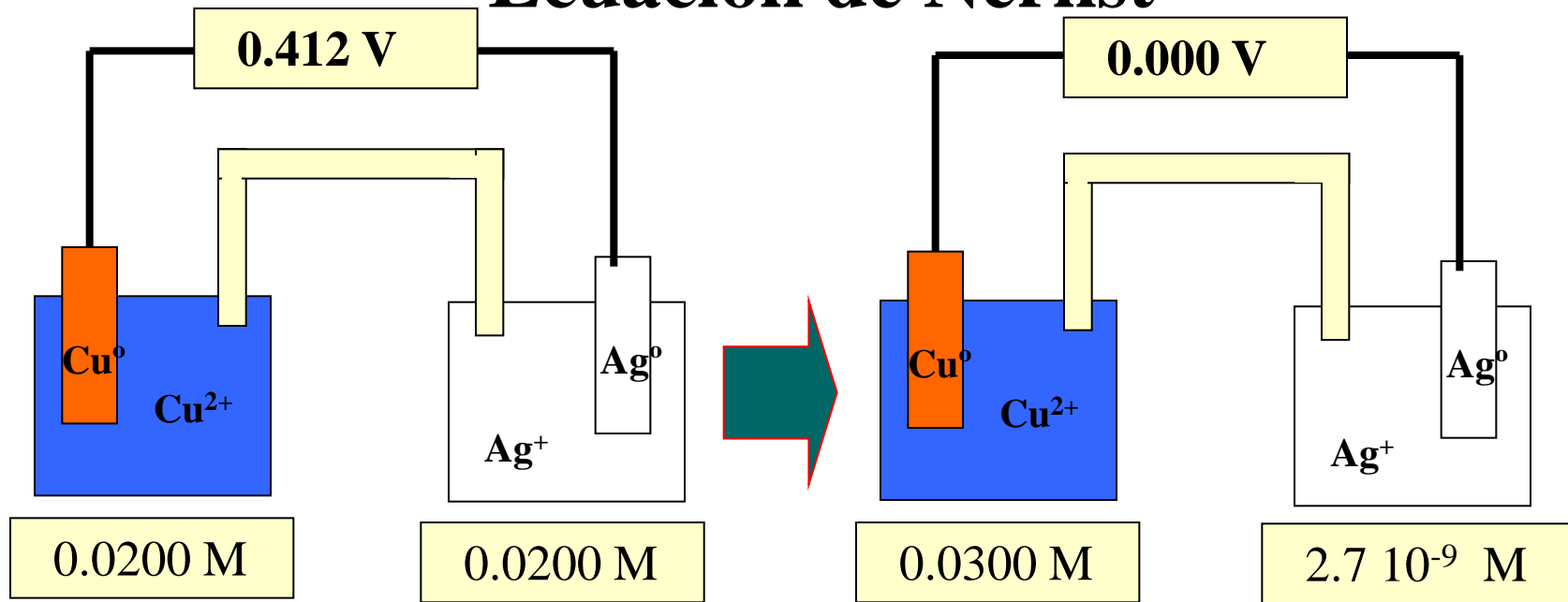


$$E_{\text{ánodo}} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$E_{\text{cátodo}} = E^{\circ}_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} - \frac{0,059}{6} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}$$

# Efecto de la concentración

## Ecuación de Nernst



$$E_{\text{ánodo}} = E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0} - \frac{0,059}{2} \times \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} = 0.337 - 0.0296 \times \log \frac{1}{0.02} = 0.287 \text{ V}$$

$$E_{\text{cátodo}} = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} - \frac{0,059}{1} \times \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]} = 0.799 - 0.059 \times \log \frac{1}{0.02} = 0.698 \text{ V}$$

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{cátodo}} - E_{\text{ánodo}} = 0.412 \text{ V}$$

# ¿Qué pasa en el equilibrio químico?

- $E_{\text{celda}} = 0 = E_{\text{derecho}} - E_{\text{izquierdo}}$
- $E_{\text{derecho}} = E_{\text{izquierdo}}$



$$E^{\circ}_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} - \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} = E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$E^{\circ}_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} - E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{3+}][\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}][\text{Fe}^{2+}]}$$

$$K = 10^{(E^{\circ}_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} - E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}})n/0.059}$$

***K* permite analizar la cuantitatividad de la reacción**



# Veamos que pasa con un sistema mas complicado:

$$E_s = E^\circ_{\text{Mn(VI)/Mn(II)}} - \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}$$

$$E_s = E^\circ_{\text{Mn(VI)/Mn(II)}} - \frac{0.059}{5} \times 8\text{pH} - \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-]}$$

$E'_{\text{Mn}}$  Potencial condicionado

Expresión para Keq :

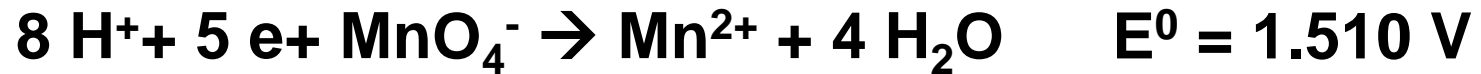
$$E'_{\text{Mn(VI)/Mn(II)}} - \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-]} = E^\circ_{\text{Fe}} - \frac{0,059}{1} \frac{5}{5} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$E'_{\text{Mn(VI)/Mn(II)}} - E^\circ_{\text{Fe}} = \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-][\text{Fe}^{2+}]^5}$$

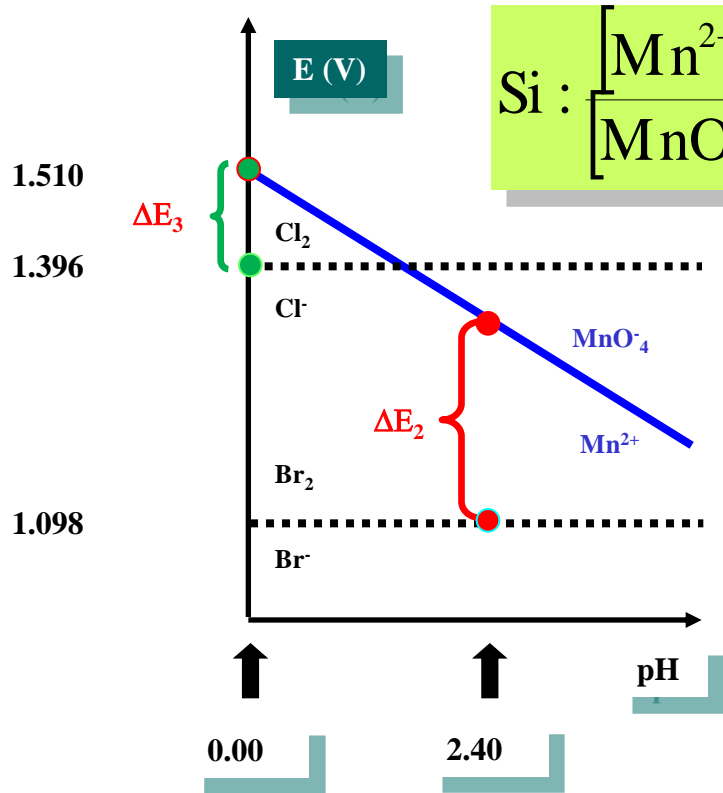
$$K = 10^{(E'_{\text{Mn(VI)/Mn(II)}} - E^\circ_{\text{Fe}})n/0,059}$$

# Limitaciones del uso del Potencial estándar de electrodo.

## Factores que afectan al potencial : pH



$$E_s = E^0 - \frac{0,059}{5} \times 8\text{pH} - \frac{0,059}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-]}$$



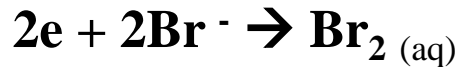
Si :  $\frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-]} = 1 \rightarrow E_s = E'$  (E condicionado al pH)

en HCl 1M  $\rightarrow$  pH 0

$E'_{(0)} = 1.510 \text{ V}$

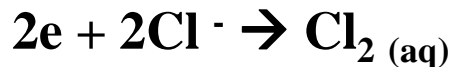
en HAc 1M  $\rightarrow$  pH 2.40

$E'_{(2.4)} = 1.280 \text{ V}$



$E_2^0 = 1.098 \text{ V}$

$\Delta E_2 = E'_{(2.4)} - E_2^0 = 0.182 \text{ V}$

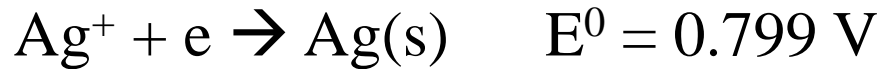


$E_3^0 = 1.396 \text{ V}$

$\Delta E_3 = E'_{(0)} - E_3^0 = 0.114 \text{ V}$

# Limitaciones del USO del Potencial estándar de electrodo.

## Factores que afectan al potencial: Equilibrio Heterogéneo



$$E = E_{\text{Ag}}^0 - \frac{0.059}{1} \log \left[ \frac{1}{[\text{Ag}^+]} \right]$$

Si en el sistema hay cloruro, precipitará el AgCl



$$K_{ps} = [\text{Ag}^+].[\text{Cl}^-]$$

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] / K_{ps}$$

$$E = E_{\text{Ag}}^0 - \frac{0.059}{1} \log \left[ \frac{[\text{Cl}^-]}{K_{ps}} \right]$$

$$E = E'_{\text{AgCl}} - 0.059 \log [\text{Cl}^-]$$

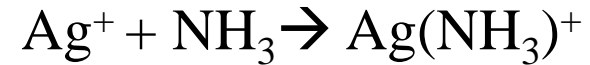
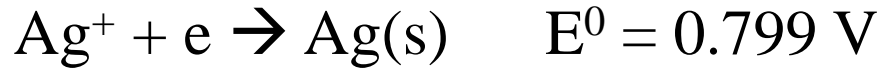
El E del sistema será mejor representado por el siguiente equilibrio y dependerá de la concentración del cloruro.



# Limitaciones del USO del Potencial estándar de electrodo.

**Factores que afectan al potencial:**

**Formación de complejos**

 $\beta_1$  $\beta_2$ 

$$E = E_{\text{Ag}}^0 - \frac{0.059}{1} \log \left[ \frac{1}{[\text{Ag}^+]} \right]$$

$$\frac{[\text{Ag}^+]}{C_{\text{Ag}}} = \alpha_{\text{Ag}} \Rightarrow [\text{Ag}^+] = C_{\text{Ag}} \times \alpha_{\text{Ag}}$$

Si se solubiliza 1 mol de  $\text{Ag}^+$  en 1 L de un medio amoniacal  $[\text{NH}_3]=0.005$

$$\frac{1}{\alpha_{\text{Ag}}} = 1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2$$

$$\alpha_{\text{Ag}} = 2.4 \cdot 10^{-3}$$

El Es será mejor representado por el siguiente equilibrio:



$$E = E_{\text{Ag}}^0 + \frac{0.059}{1} \log \alpha_{\text{Ag}} + \frac{0.059}{1} \log C_{\text{Ag}} = E'_{\text{Ag}} + \frac{0.059}{1} \log C_{\text{Ag}}$$

# Limitaciones del uso del Potencial estándar de electrodo.

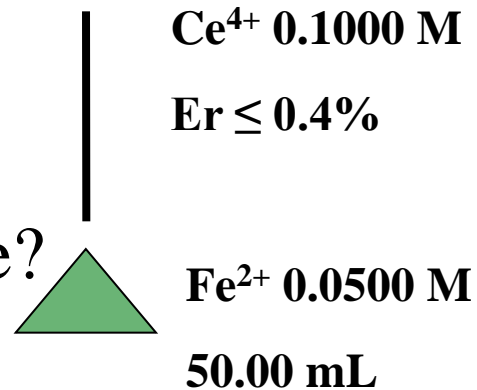
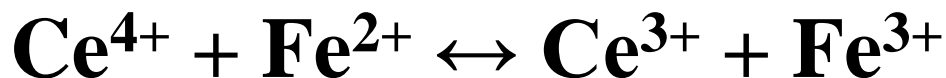
## Factores que afectan al potencial: Fuerza iónica

$$\gamma_i \neq 1 \quad a_Z = \gamma_Z \cdot [Z]$$

**En consecuencia, para condiciones distintas de las estándares es conveniente usar el denominado Potencial Formal que se obtiene empíricamente**

# Curva de titulación

- ¿Como se construyen?
- ¿Para que sirven?
- ¿Qué compuesto se oxida/reduce?



## Analizar cuantitatividad de la reacción

$\text{Ce}^{4+}$  0.1000 M equivale a 0.1000 meq/mL (N)

$\text{Fe}^{2+}$  0.0500 M equivale a 0.0500 meq/mL (N)

$$V_{\text{eq}} = (50.00 \times 0.0500) / 0.1000 = 25.00 \text{ mL}$$

$\text{Er} \leq 0.4\%$  implica:  $(25.00) \pm 0.10 \text{ mL}$

# Cuantitatividad

Reacción de titulación :  $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$

Constante de equilibrio :

$$K = 10^{(E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} - E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}})n/0.059} = 10^{(1.72-0.77)1/0.059} = 10^{16.1}$$

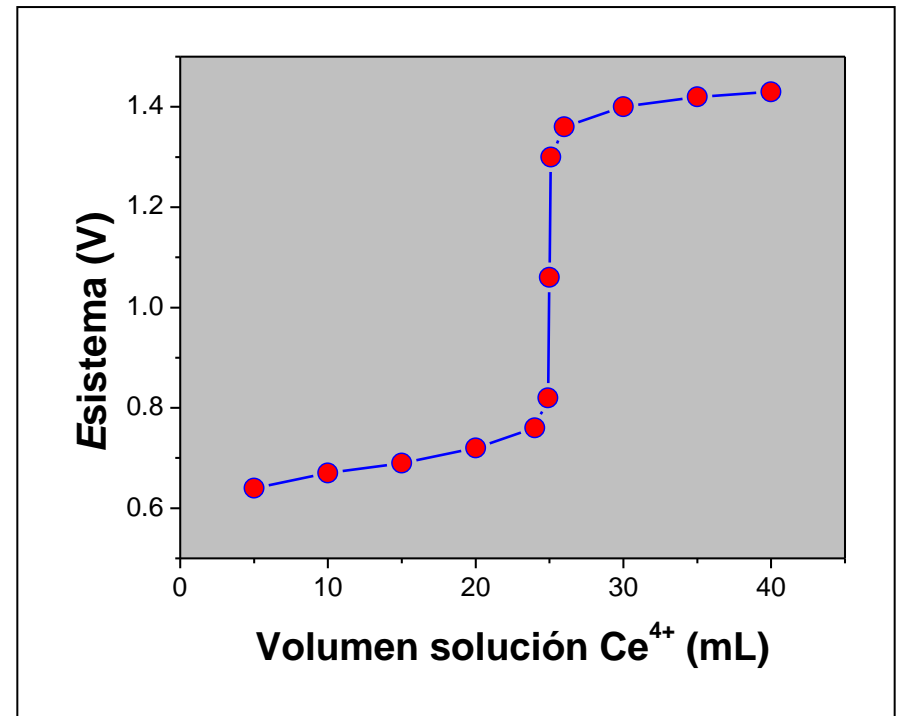
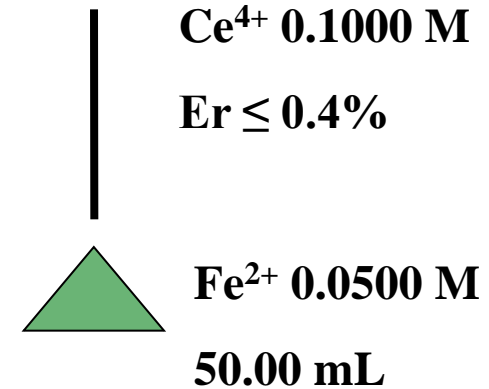
Constante mínima con un 99.9% de avance :

$$K_{\min} = \frac{[\text{Ce}^{3+}][\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}][\text{Fe}^{2+}]} = \frac{(0.050 \times \frac{99.9}{100})^2}{(0.050 \times \frac{0.1}{100})^2} = 10^6$$



# Curva de titulación

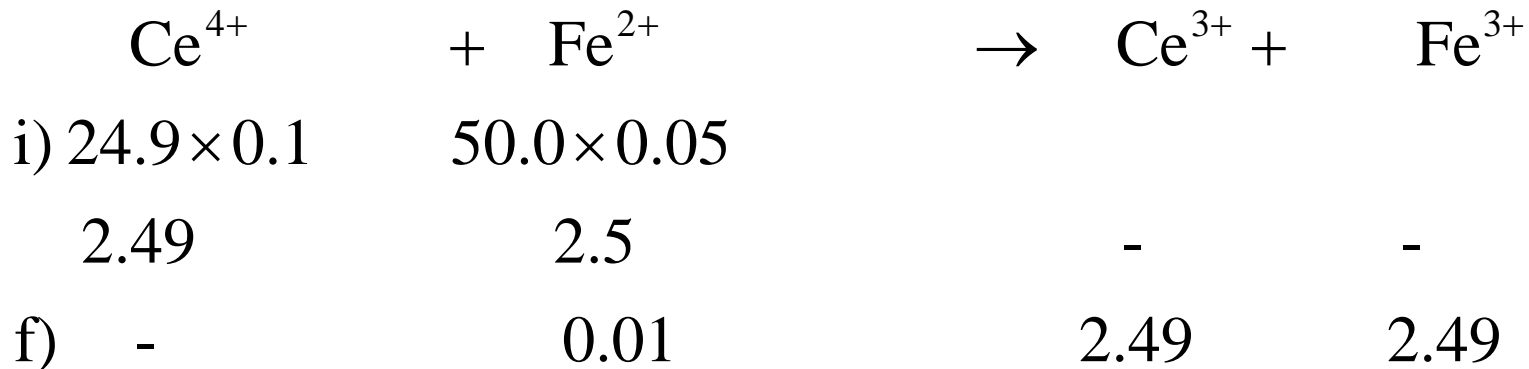
Volumen titulante (mL)	Esistema (V)
5.00	0.73
20.00	0.81
24.90	0.91
25.00	1.25
25.10	1.64



# Curva de titulación

**Balance de masa para primer punto final**

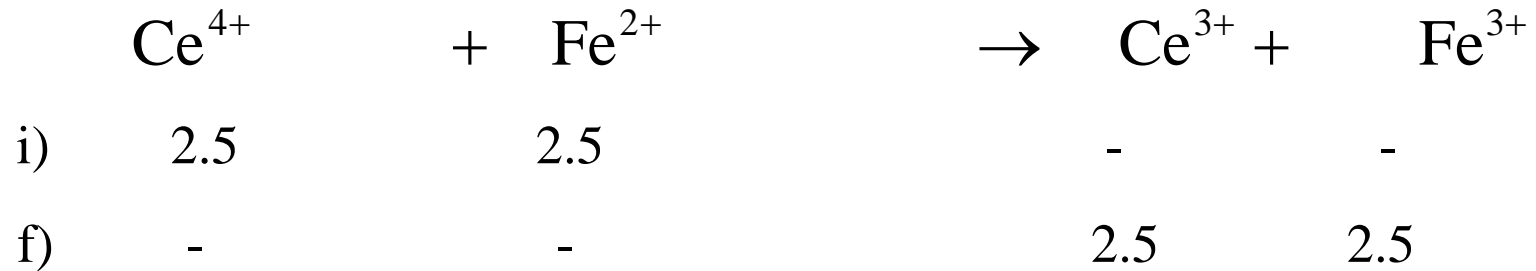
$$V = 24.90 \text{ mL}$$



Exceso de  $\text{Fe}^{2+}$  :

$$E_s = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = 0.77 - \frac{0.059}{1} \log \frac{0.01/V_t}{2.49/V_t} = 0.91 \text{ V}$$

## Punto de equivalencia ( $V = 25.00$ mL)



$$E_s = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$E_s = E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} - \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

---


$$2E_s = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} - \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{3+}][\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Ce}^{4+}][\text{Fe}^{3+}]}$$

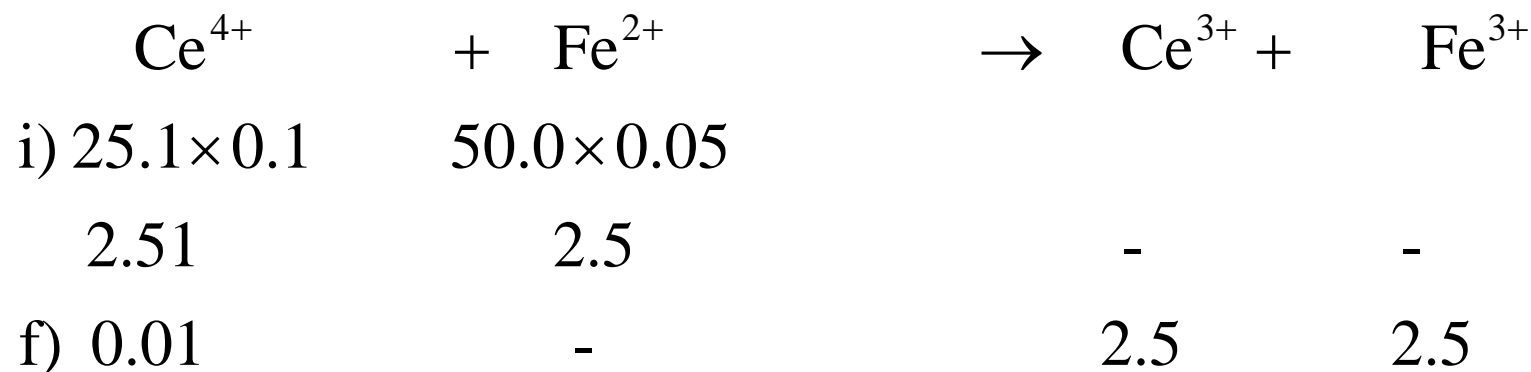
"Condición de equilibrio":  $[\text{Ce}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}]$  y  $[\text{Ce}^{4+}] = [\text{Fe}^{2+}]$

$$\rightarrow \log(1) = 0 \rightarrow$$

$$E_s = \frac{E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}}{2} = 1.25 \text{ V}$$

## Balance de masa para segundo punto final

$$V = 25.10 \text{ mL}$$



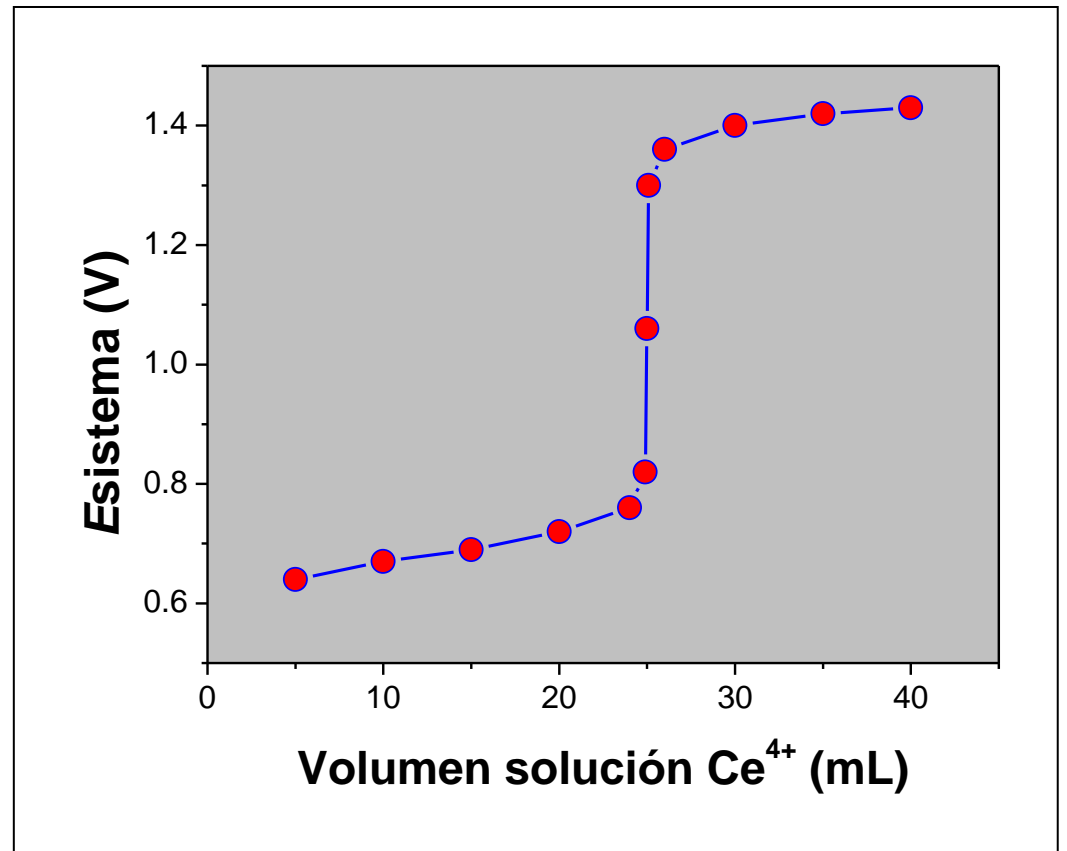
Exceso de  $\text{Ce}^{4+}$  :

$$E_s = E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} - \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} = 1.72 - \frac{0.059}{1} \log \frac{2.5/V_t}{0.1/V_t} = 1.64 \text{ V}$$

# Curva de titulación

## Curva simétrica

Volumen titulante (mL)	Esistema (V)
<b>24.90</b>	<b>0.91</b>
<b>25.00</b>	<b>1.25</b>
<b>25.10</b>	<b>1.64</b>



# Curva de titulación redox con dependencia del pH: permanganato/Fe

$\text{MnO}_4^-$  **0.0200M = 0.1000 N**

$V_{\text{eq}} = 25.00 \text{ mL}$

Si se acepta un error  $\pm 0.4 \%$

$V_{\text{eq}} \pm 0.4 \%$   $\rightarrow$

$25.00 \pm 0.1 \text{ mL}$

**50.00 ml de  $\text{Fe}^{2+}$  0.0500 M = 0.0500 N**

en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1M ( $K_a=1.1 \times 10^{-2}$ ) pH 0.96



**Reacción Redox espontánea  
y cuantitativa**

1 mmol de  $\text{MnO}_4^- = 5 \text{ meq de MnO}_4^-$

1 mmol de  $\text{Mn}^{2+} = 5 \text{ meq de Mn}^{2+}$

1 mmol de  $\text{Fe}^{2+} = 1 \text{ meq de Fe}^{2+}$

1 mmol de  $\text{Fe}^{3+} = 1 \text{ meq de Fe}^{3+}$

# Curva de titulación redox con dependencia del pH : permanganato/Fe

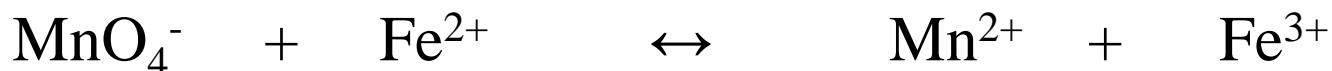
**Càlculo del potencial  
condicionado**

$$E' = E^{\circ}_{\text{Mn(VII)/Mn(II)}} - \frac{0.059}{5} \times 8\text{pH} = 1.51 - 0.091 = 1.42 \text{ V}$$

$$K = 10^{(E'_{\text{Mn(VII)/Mn(II)}} - E^{\circ}_{\text{Fe}})n/0.059} = 10^{(1.42 - 0.77)5/0.059} = 10^{55.1}$$

# Curva de titulación redox con dependencia del pH : permanganato/Fe

- Antes del punto de equivalencia:  $(V_{eq} - E_r \%) = (25.00 - 0.10) \text{ mL}$



$$\begin{array}{cc} 24.9 \text{ mL} \times 0.1 \text{ N} & 50.0 \text{ mL} \times 0.05 \text{ N} \\ 2.49 \text{ meq} & 2.5 \text{ meq} \end{array}$$

- meq

0.01 meq

2.49 meq

2.49 meq

$$E_s = E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^0 - 0.059 \log \left[ \frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}^{3+}} \right] = 0.77 - 0.059 \log \frac{0.01 \text{ mmol/Vf}}{2.49 \text{ mmol/Vf}} = 0.91 \text{ V}$$

$$\text{Vf} = 74.90 \text{ mL}$$



# Curva de titulación redox con dependencia del pH : permanganato/Fe

- En el punto de equivalencia:  $V_{eq} = 25.00 \text{ mL}$

$$E_S = E_{eq} = \frac{E^0_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} + 5E'_{\text{Mn(VII)/Mn(II)}}}{n_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} + n_{\text{Mn(VII)/Mn(II)}}} = 1.31 \text{ V}$$

$$V_f = 75.00 \text{ mL}$$

# Deducción del Potencial en el punto de equivalencia para sistema permanganato/Fe

1) Multiplicar el Potencial de Electrodo de cada semirreacción por su número de electrones intercambiados:

$$5 \times E = 5 \times \left[ E'_{\text{Mn(VII)/Mn(II)}} - \frac{0.059}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-]} \right]$$

$$1 \times E = 1 \times \left[ E^0_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} - 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right]$$

2) Sumar ambas ecuaciones:

$$6 E = E^0_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} + 5 \times E'_{\text{Mn(VII)/Mn(II)}} - 0.059 \log \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{Fe}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{Fe}^{3+}]}$$

## Deducción del Potencial en el punto de equivalencia para sistema permanganato/Fe

3) En el punto de equivalencia se cumple la estequiometría:

Reactivos  $5 [\text{MnO}_4^-] = [\text{Fe}^{2+}]$  Productos  $5 [\text{Mn}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}]$

Sustituyendo y reordenando la ecuación:

$$6E = 0.77 + 5 \times 1.42 - 0.059 \log \frac{[\text{Mn}^{2+}] 5 [\text{MnO}_4^-]}{[\text{MnO}_4^-] 5 [\text{Mn}^{2+}]}$$

$$E_S = E_{\text{eq}} = \frac{E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^0 + 5E'_{\text{Mn(VII)/Mn(II)}}}{n_{\text{Fe}} + n_{\text{Mn}}}$$

# Curva de titulación redox con dependencia del pH : permanganato/Fe

- Después del punto de equivalencia:

$$(V_{eq} + E_r \%) = (25.00 + 0.10) \text{ mL}$$



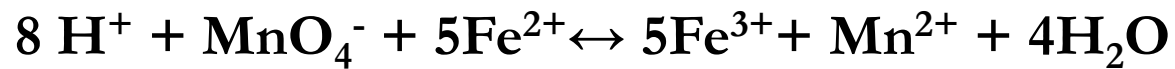
$$\begin{array}{cc} 25.1 \text{ mL} \times 0.1 \text{ N} & 50.0 \text{ mL} \times 0.05 \text{ N} \\ 2.51 \text{ meq} & 2.5 \text{ meq} \end{array}$$

---

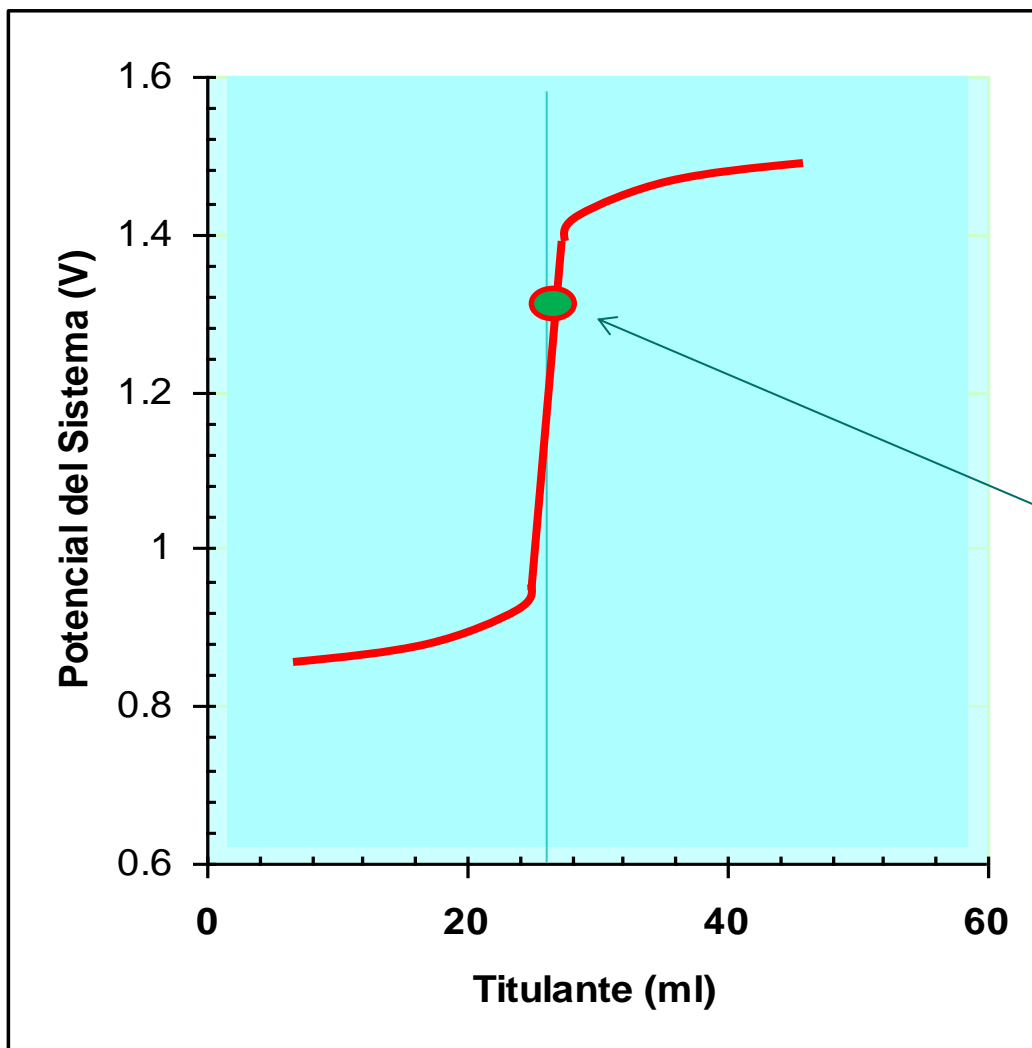

$$\begin{array}{cccc} 0.01 \text{ meq} & - \text{ meq} & 2.50 \text{ meq} & 2.50 \text{ meq} \end{array}$$

$$E_s = 1.42 - \frac{0.059}{5} \log \frac{2.5 \text{ meq} \times (1 \text{ mmol}/5 \text{ meq})}{0.01 \text{ meq} \times (1 \text{ mmol}/5 \text{ meq})} = 1.39 \text{ V}$$

$$V_f = 75.10 \text{ mL}$$

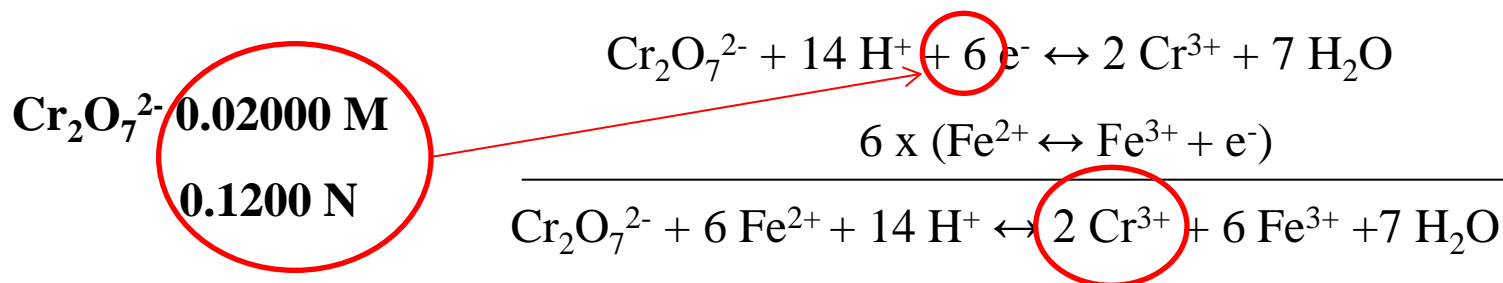


Curva asimétrica



V(mL)	E <sub>s</sub> (V)
24.90	0.91
25.00	1.31
25.10	1.39

# Otra curva de titulación: uso de $K_2Cr_2O_7$



$Fe^{2+}$  0.1000 M = 0.1000 N

25.00 mL ± Er ≤ 0.5% = 0.10 mL

pH = 1.0

$V_{eq} = (0.1000 \times 25.00) / 0.1200 = 20.83$  mL

Volumen titulante (mL)	Cálculo	Esistema (V)
20.73	Usando $E^\circ_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$	0.91
20.83	Pot. En punto equivalencia	1.16
20.93	Usando $E'_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}$	1.20

# Curva de titulación redox con dependencia del pH: dicromato/Fe

## Càlculo del potencial condicionado

$$E' = E^{\circ}_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{+3}} - \frac{0.059}{6} \times 14\text{pH} = 1.36 - 0.138 = 1.22 \text{ V}$$

$$K = 10^{(E'_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{+3}} - E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}})n/0.059} = 10^{(1.22 - 0.77)6/0.059} = 10^{45.8}$$

# Deducción del Potencial en el punto de equivalencia para sistema dicromato/Fe

1) Multiplicar el Potencial de Electrodo de cada semirreacción por su número de electrones intercambiados:

$$6 \times E = 6 \times \left[ E'_{\text{Cr(VI)/Cr(II)}} - \frac{0.059}{6} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]} \right]$$

$$1 \times E = 1 \times \left[ E^0_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} - 0.059 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right]$$

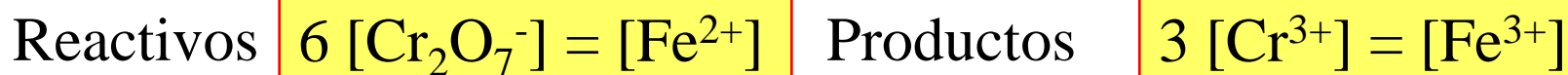
2) Sumar ambas ecuaciones:

$$7 E = E^0_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} + 6 E'_{\text{Cr(VI)/Cr(III)}} - 0.059 \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2 [\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{Fe}^{3+}]}$$



## Deducción del Potencial en el punto de equivalencia para sistema dicromato/Fe

3) En el punto de equivalencia se cumple la estequiometría:



Sustituyendo y reordenando la ecuación:

$$7E = E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^0 + 6E'_{\text{Cr(VI)/Cr(III)}} - 0.059 \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2 [\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{Fe}^{3+}]}$$

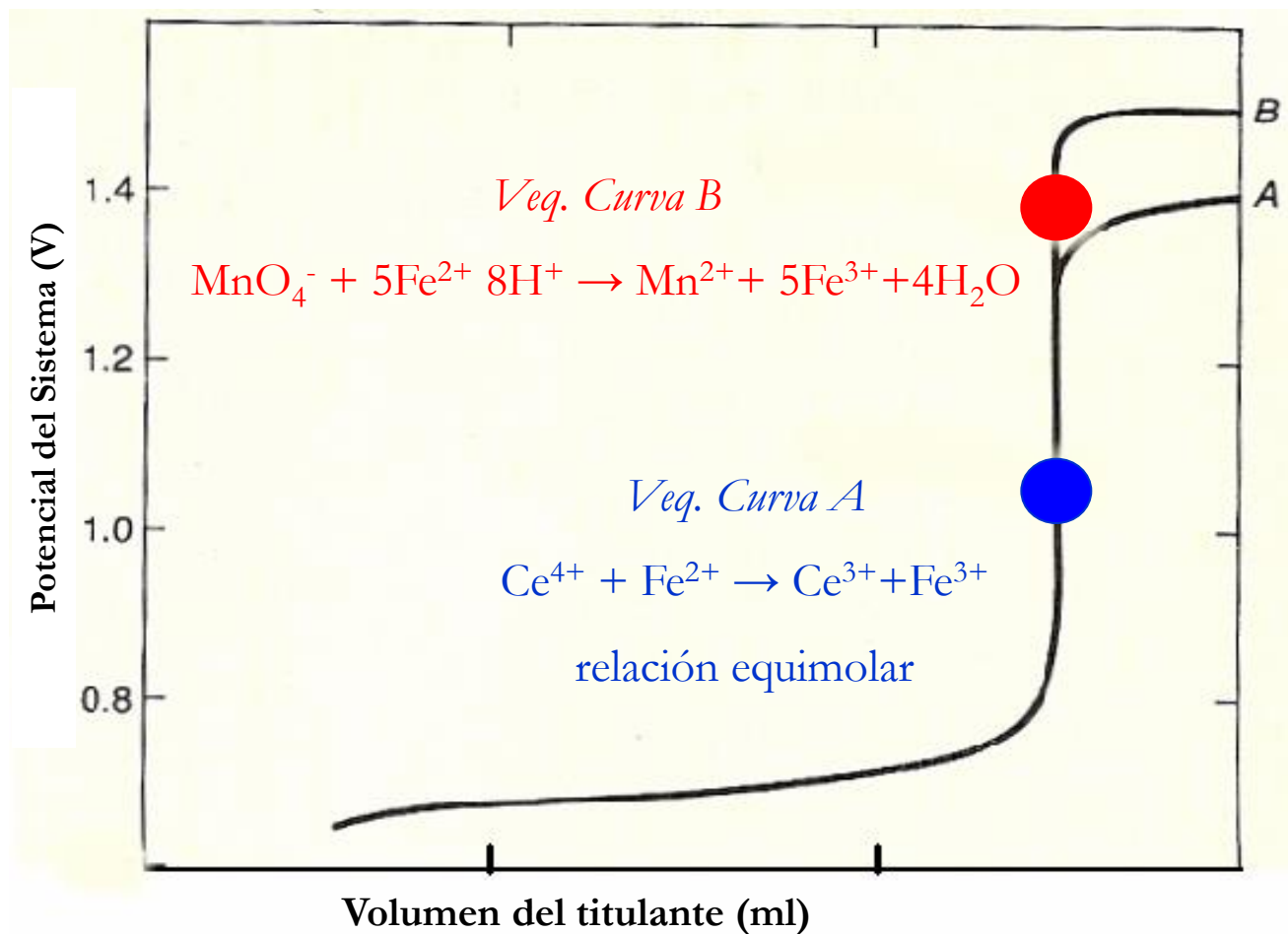
$$7E = 0.77 + 6 \times 1.22 - 0.059 \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2 6 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] 3 [\text{Cr}^{3+}]}$$

$$E_S = E_{\text{equivalencia}} = \frac{E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}}^0 + 6E'_{\text{Cr(VI)/Cr(III)}} - 0.059 \log 2 [\text{Cr}^{3+}]}{n_{\text{Fe}} + n_{\text{Mn}}}$$

# Forma de las curvas de titulación

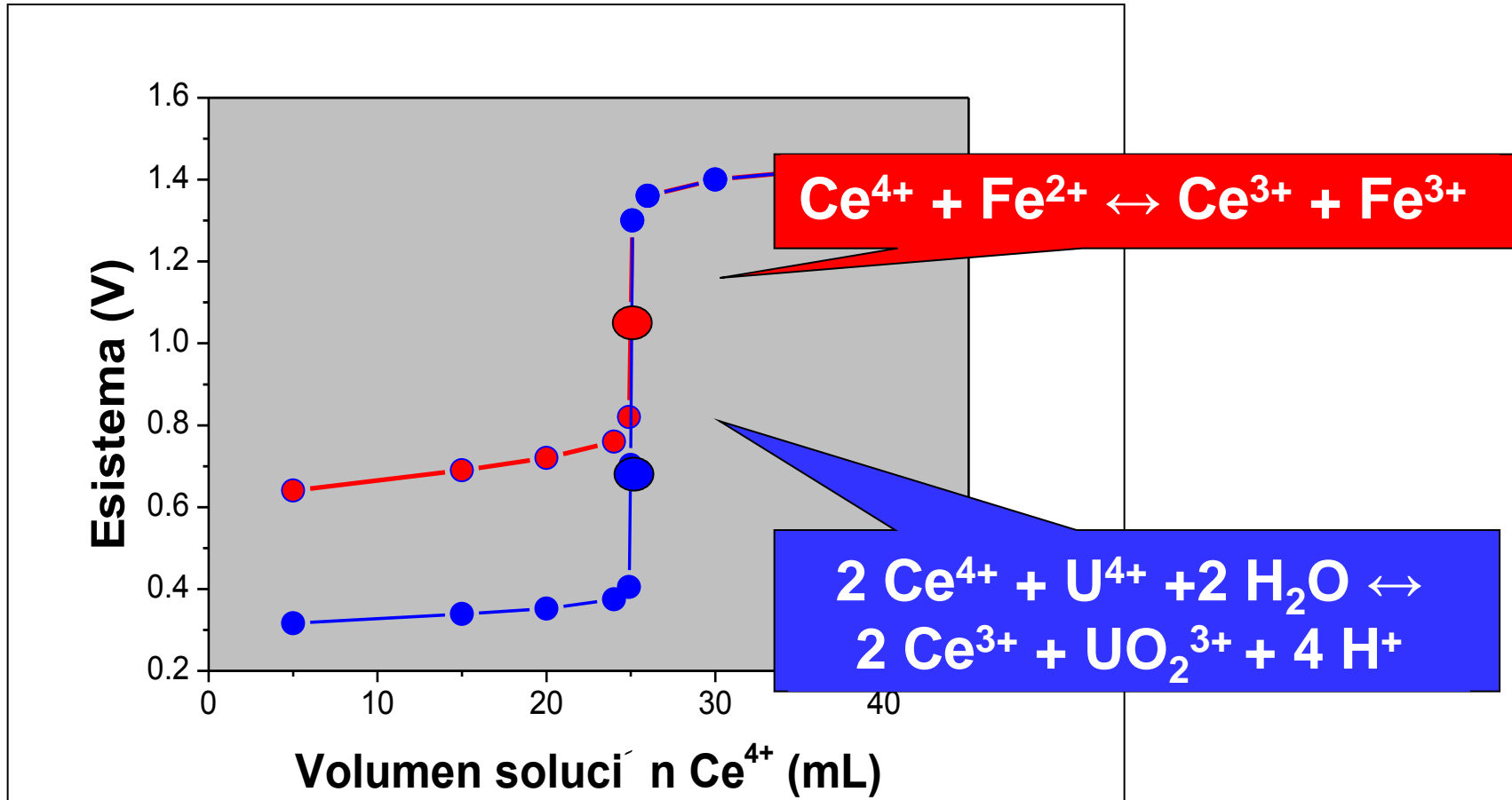
Simétricas si la reacción es en proporción molar 1:1

Curva A es Simétrica y Curva B es Asimétrica  
Curva de Titulación Redox

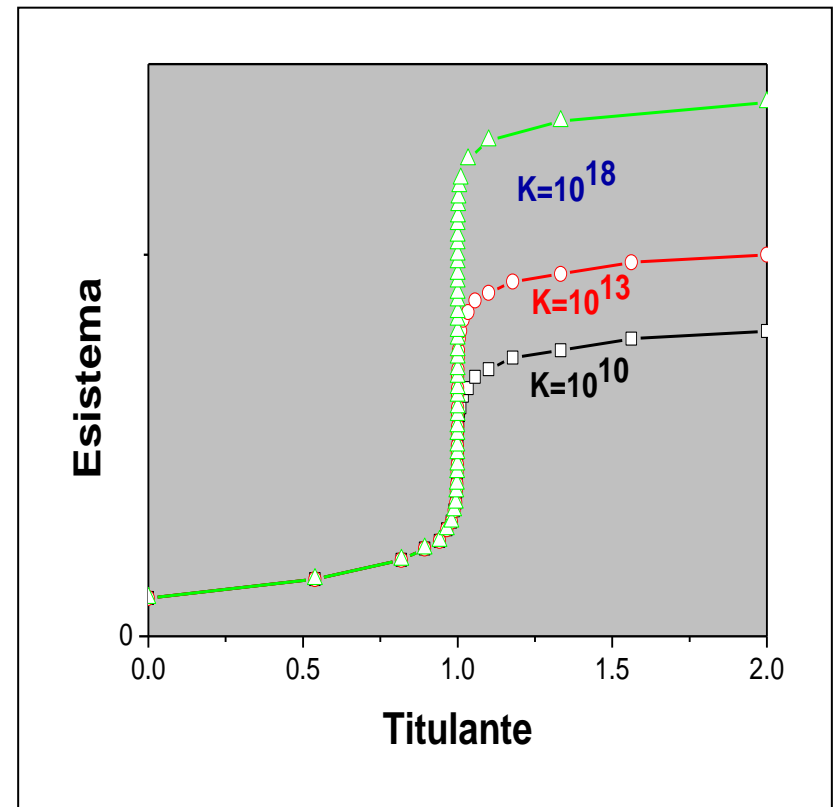
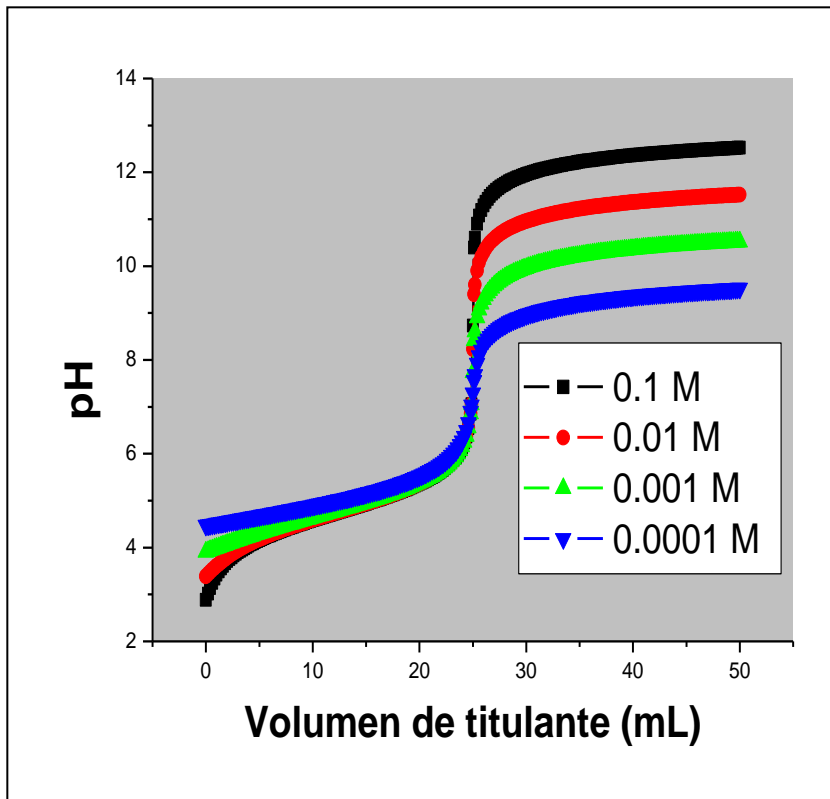


# Forma de las curvas de titulación

Simétricas si la reacción es en proporción molar 1:1



# Curvas de titulación: no dependen de la concentración de reactivos, pero si de la constante de equilibrio



# DetECCIÓN DEL PUNTO FINAL

## Indicadores visuales

### Autoindicadores

Cuando se utiliza al  $\text{KMnO}_4$  [ $\text{Mn(VII)}_{\text{violeta}} \rightarrow \text{Mn(II)}_{\text{casi incoloro}}$ ] como titulante, se alcanza el punto final con el primer tinte rosado debido a un ligero exceso de dicho titulante.

### Indicadores redox verdaderos

Son sustancias orgánicas que son sensibles al potencial del sistema, en consecuencia cambian de color en función del  $E_{\text{sist.}}$

### Específicos

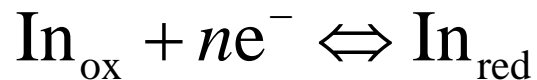
Son sustancias químicas que interaccionan con el analito o con el reactivo titulante, generando un cambio de color.

## Indicadores instrumentales

➤ Detectan, mediante la medición continua de una propiedad físico-química, la generación de un producto o el consumo de un reactivo durante la titulación.

Ópticos – Electroquímicos

# Indicadores redox verdaderos



$$E = E_{\text{In}_{\text{ox}}/\text{In}_{\text{red}}}^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{In}_{\text{red}}]}{\text{In}_{\text{ox}}}$$

$$\frac{[\text{In}_{\text{red}}]}{\text{In}_{\text{ox}}} \leq \frac{1}{10} \rightarrow \frac{[\text{In}_{\text{red}}]}{\text{In}_{\text{ox}}} \geq \frac{10}{1}$$

$$E_{\text{transición}} = E_{\text{In}_{\text{ox}}/\text{In}_{\text{red}}}^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \times \log \frac{1}{1} = E_{\text{In}_{\text{ox}}/\text{In}_{\text{red}}}^{\circ}$$

$$E_{\text{viraje}} = E_{\text{In}_{\text{ox}}/\text{In}_{\text{red}}}^{\circ} \pm \frac{0.0592}{n}$$

**Cambio de color detectable cuando el titulante hace que el potencial cambie  $E_{\text{In}_{\text{ox}}/\text{In}_{\text{red}}}^{\circ} \pm 0.0592/n$**

**Pregunta de examen: ¿Que color tendrá un indicador cuyo  $E^{\circ}_{\text{In}_{\text{ox}}/\text{In}_{\text{red}}} = 0.5 \text{ V}$  ?**

Datos: Oxidado es rojo y Reducido es incoloro ( $n = 1$ ) y se encuentra en un sistema cuyo potencial es  $E_s = 1.2 \text{ V}$

$$E = E^{\circ}_{\text{In}_{\text{ox}}/\text{In}_{\text{red}}} - \frac{0.059}{n} \log \frac{[\text{In}_{\text{red}}]}{[\text{In}_{\text{ox}}]}$$

$$1.2 = 0.5 - \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{In}_{\text{red}}]}{[\text{In}_{\text{ox}}]}$$

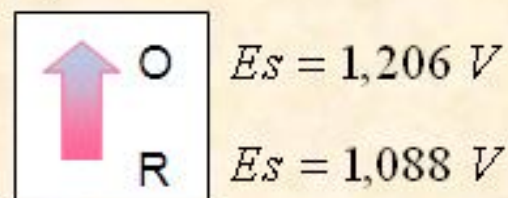
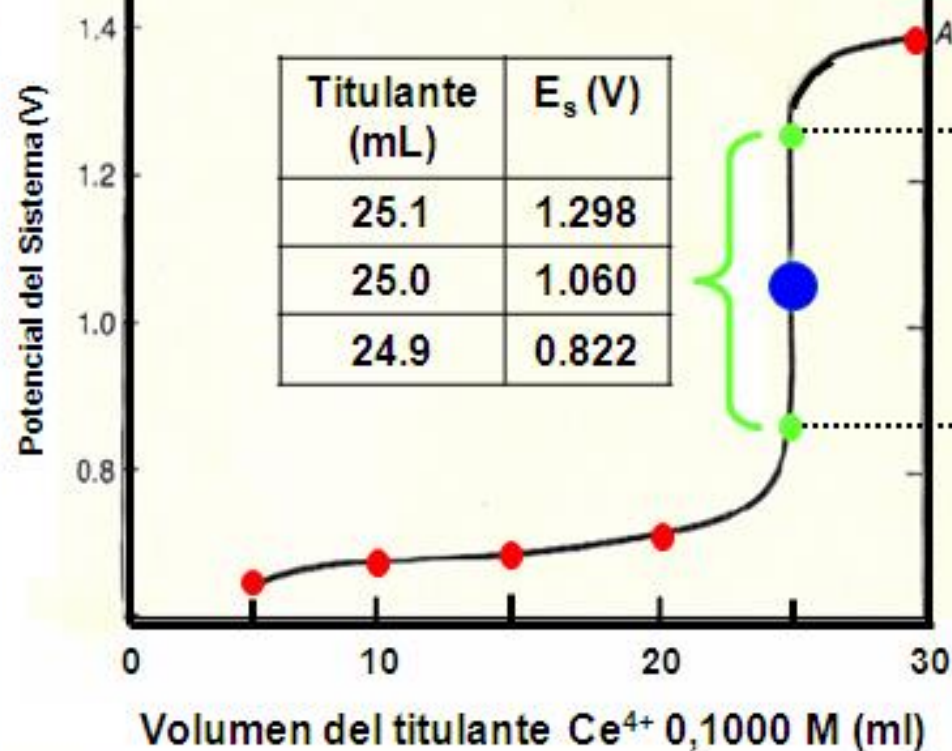
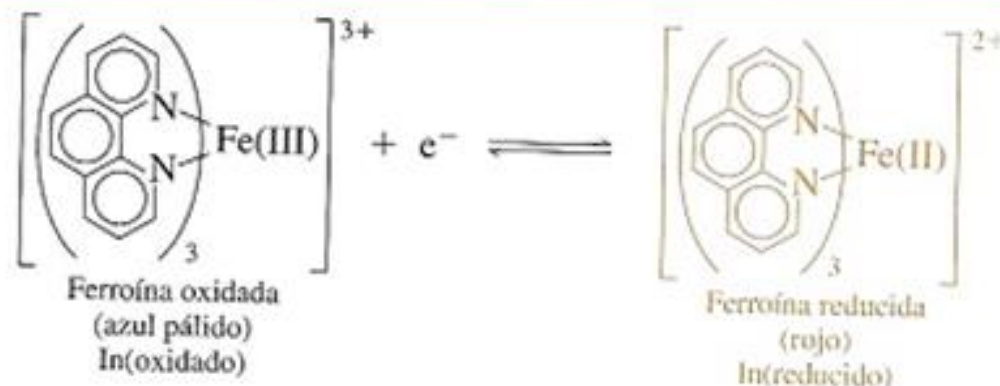
$$-\log \frac{[\text{In}_{\text{red}}]}{[\text{In}_{\text{ox}}]} = \frac{1.2 - 0.5}{0.059} = 11.7$$

$$\frac{[\text{In}_{\text{red}}]}{[\text{In}_{\text{ox}}]} = 10^{-11.7} \dots\dots\dots [\text{In}_{\text{ox}}] \gg [\text{In}_{\text{red}}] \dots\dots\dots \text{Rojo}$$

## Indicadores redox

$$E_{Ind}^0 = 1.147 \text{ V}$$

$$n_{Ind} = 1$$



$$E_s = E_{In}^0 \pm 0,059_2$$



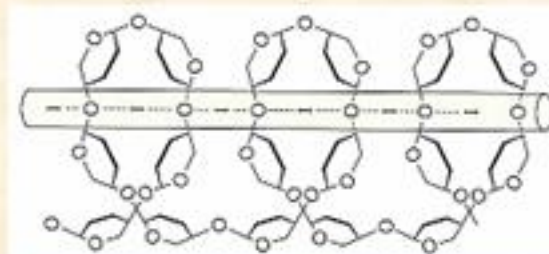
## Específicos

### ➤ Complejo del almidón con el $I_3^-$

Almidón -  $I_3^-$  → al consumirse el  $I_2$

Azul intenso → Incoloro

Utilizado en titulaciones **yodimétricas** y **yodométricas**. La fracción activa del almidón es la AMILOSA que presenta una estructura filamentosa helicoidal donde se aloja el yodo formando cadenas de 6 átomos.



Vista longitudinal



Vista transversal

### ➤ Tiocianato de potasio en la valoración de **Fe (III)**

$FeSCN^{2+}$  → al consumirse el  $Fe^{3+}$  se destruye el complejo coloreado

Rojo intenso → Incoloro

# ¿Qué pasa cuando se mezclan reactivos?

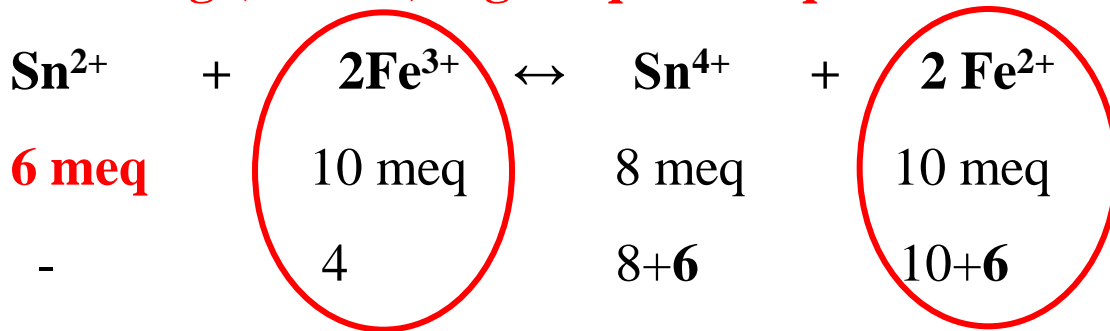
1)  $\text{FeSO}_4$ : 1.5192 g (PF=151.9) +  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ : 5 mmol +  $\text{SnCl}_2$ : **569.1mg**  
 (PF=189.7) + Sn(IV): 4 mmol

Todo en 100 mL

¿Qué compuesto se reduce?

$E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.771 \text{ V}$      $E^\circ_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0.154 \text{ V}$

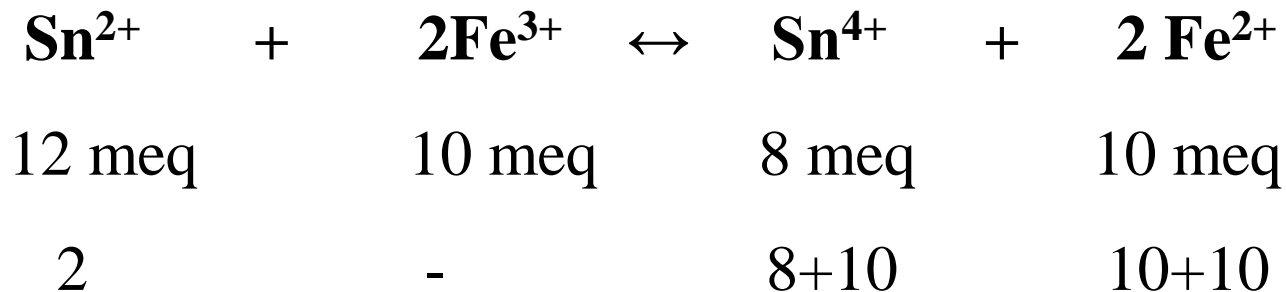
**$569.1 \text{ mg}/(189.7/2) \text{ mg/meq} = 6 \text{ meq}$**



¿Se puede calcular la concentración de todas las especies presentes luego del equilibrio químico?

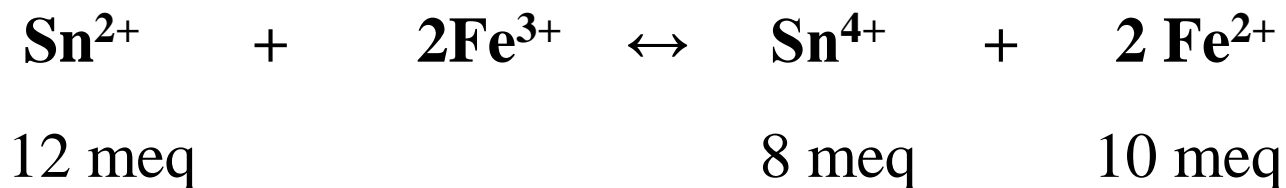
$$E = E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} - \frac{0.059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = 0.771 - 0.059 \log \left( \frac{16/\text{VF}}{4/\text{VF}} \right) = 0.735 \text{ V}$$

2)  $\text{FeSO}_4$ : 1.5192 g (PF=151.9) +  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ : 5 mmol +  
 $\text{SnCl}_2$ : **1138.2**mg (PF=189.7) +  $\text{Sn(IV)}$ : 4 mmol



$$E = E^\circ_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]} = 0.154 - \frac{0.059}{2} \log \left( \frac{1}{9} \right) = 0.182 \text{ V}$$

3)  $\text{FeSO}_4$ : 1.5192 g +  $\text{SnCl}_2$ : 1138.2mg +  $\text{Sn(IV)}$ : 4 mmol



¿Hay reacción?

$$E = ?$$

$$E = E^\circ_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} - \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]} = 0.154 - \frac{0.059}{2} \log \left( \frac{6}{4} \right) = 0.149 \text{ V}$$

# Calcular el Potencial del Sistema

Se mezclan:



73.5 mg  $K_2Cr_2O_7$

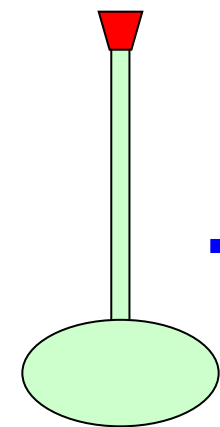


52.8 mg  $Cl_3Cr$



189.6 mg  $Cl_2Sn$

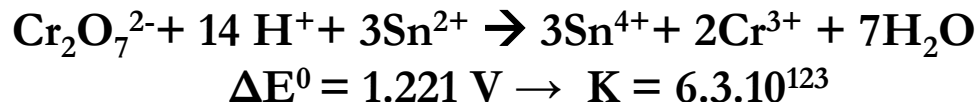
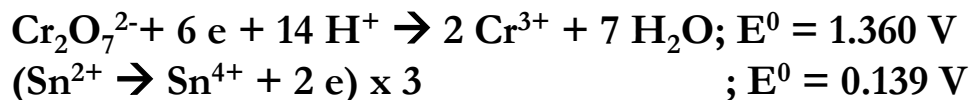
Solubilizar  
en medio  
ácido a pH 1



50.00 mL

Sistema en Eq

$E_{\text{Sistema}}$



1 mmol de  $Cr_2O_7^{2-}$  = 6 meq de  $Cr_2O_7^{2-}$   
 2 mmol de  $Cr^{3+}$  = 6 meq de  $Cr^{3+}$   
 1 mmol de  $Cr^{3+}$  = 3 meq de  $Cr^{3+}$   
 1 mmol de  $Sn^{2+}$  = 2 meq de  $Sn^{2+}$   
 1 mmol de  $Sn^{4+}$  = 2 meq de  $Sn^{4+}$

$$P_{eq_{CrVI}} = \frac{PF}{6} = \frac{294.18}{6} = 49.03$$

$$P_{eq_{CrIII}} = \frac{2 \times PF}{6} = \frac{158.3551}{3} = 52.7850$$

$$P_{eq_{SnII}} = \frac{PF}{2} = \frac{189.616}{2} = 94.808$$

# Calcular el Potencial del Sistema

Se mezclan:



$$\text{meq}_{\text{CrVI}} = \frac{\text{masa}}{\text{Peq}} = \frac{73.5 \text{ mg}}{49.03} = 1.5 \text{ meq}$$

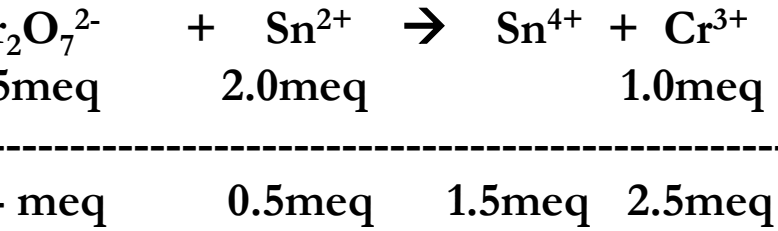
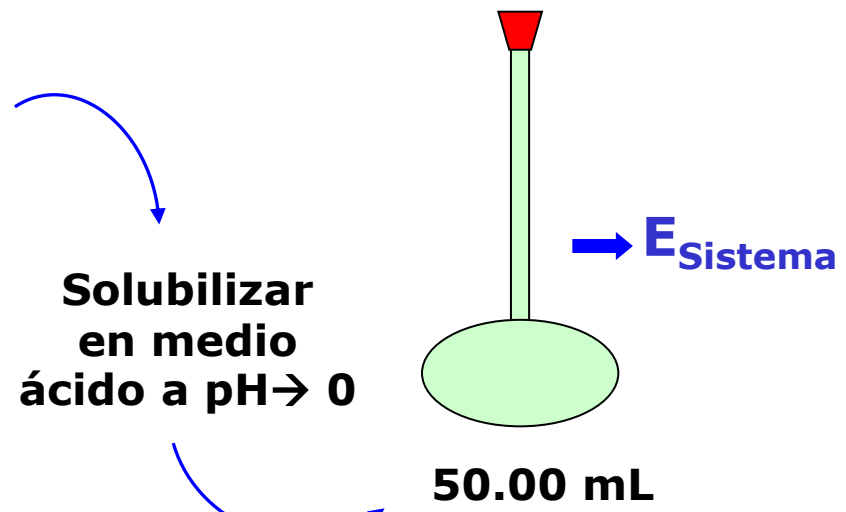


$$\text{meq}_{\text{CrIII}} = \frac{\text{masa}}{\text{Peq}} = \frac{52.8 \text{ mg}}{52.7850} = 1.0 \text{ meq}$$



$$\text{meq}_{\text{SnII}} = \frac{\text{masa}}{\text{Peq}} = \frac{189.6 \text{ mg}}{94.808} = 2.0 \text{ meq}$$

$$E_{\text{sistema}} = E_{\text{Cr(VI)/Cr(III)}} = E_{\text{Sn(IV)/Sn(II)}}$$



$$E_s = E_{\text{Sn(IV)/Sn(II)}}^0 - \frac{0.059}{2} \log \left[ \frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{Sn}^{4+}]} \right] = 0.139 - \frac{0.059}{2} \log \frac{0.5\text{meq} \cdot (1\text{mmol}/2\text{meq})}{\frac{\text{Vf}}{1.5\text{meq}(1\text{mmol}/2\text{meq})}} = 0.153 \text{ V}$$

E sistema = Calculo Alternativo a partir de la otra cupla

$$[\text{Cr}^{3+}]_{\text{final}} = \frac{2.5\text{meq}(1\text{mmol}/3\text{meq})}{50.0\text{mL}} = 0.017\text{mol/L}$$

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]_{\text{final}} = \text{se puede calcular a partir de la Keq}$$