

REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

Los conceptos de oxidación y reducción han evolucionado a lo largo de la historia. Antiguamente, se definía la oxidación como el proceso por el cual una sustancia se combinaba con oxígeno o aumentaba su proporción en este elemento, mientras que por reducción se entendía el proceso por el cual una sustancia perdía oxígeno. Posteriormente, fueron consideradas como reducciones las reacciones en las que se fijaba hidrógeno y oxidaciones aquéllas en las que se liberaba.

Estas definiciones son demasiado restrictivas. Utilizando una definición más general se pueden describir muchas reacciones en disolución acuosa como reacciones de oxidación-reducción, incluso cuando el oxígeno no interviene en estas reacciones.

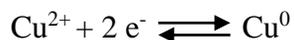
Así, una reacción de oxidación-reducción, también conocida como reacción redox, es aquella en la que cambia el estado de oxidación de las especies reaccionantes, produciéndose un intercambio de electrones entre los reactivos. Estas reacciones también se conocen como reacciones de transferencia de electrones.

Una reacción de oxidación-reducción es el resultado de dos semirreacciones que transcurren de modo simultáneo:

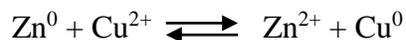
Semirreacción de oxidación: proceso en el que una especie química pierde uno o más electrones, aumentando su grado de oxidación:



Semirreacción de reducción: proceso en el que una especie química gana uno o más electrones, cambiando su grado de oxidación a valores más negativos:

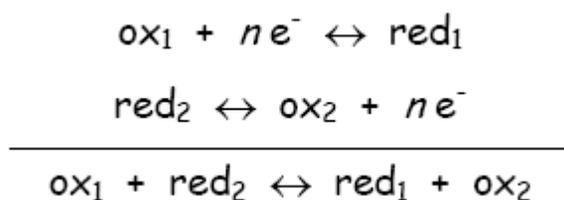


Así, la reacción global es la suma de las dos semirreacciones:



El Zn^0 pierde 2 electrones, es decir, se oxida, actúa como reductor del Cu^{2+} . El Cu^{2+} gana 2 electrones, es decir, se reduce, actúa como oxidante del Zn^0 .

De modo general, una reacción redox será:



Las semirreacciones son, la mayoría de veces, reversibles y las especies que intervienen en ellas participan en un verdadero equilibrio químico, formando lo que se denomina un sistema redox, en el que las formas oxidada y reducida de una especie constituyen un sistema conjugado.

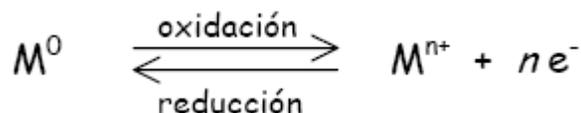
Potencial de electrodo

En electroquímica, se llama electrodo a una pieza de metal, M. Se llama semicelda a un electrodo sumergido en una disolución que contiene iones del mismo metal, M^{n+} . Entre los átomos metálicos del electrodo y los iones metálicos en disolución pueden darse dos tipos de interacciones:

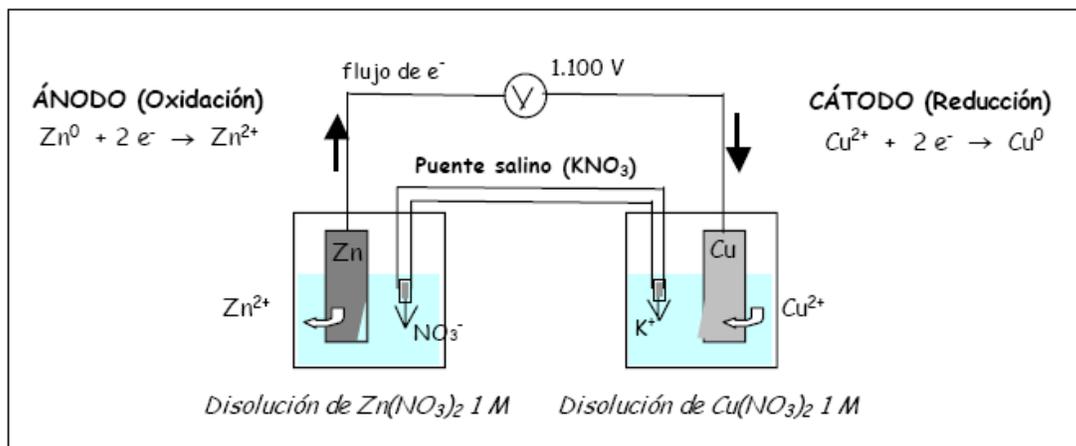
Un ion metálico M^{n+} en la disolución puede chocar con el electrodo, tomar de él n electrones y convertirse en un átomo metálico M. *El ion se reduce.*

Un átomo metálico M de la superficie puede ceder n electrones al electrodo e incorporarse a la disolución como ion M^{n+} . *El átomo metálico se oxida.*

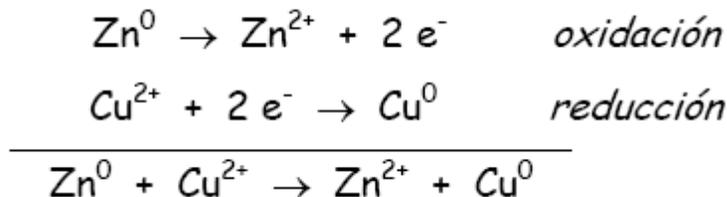
Se establece rápidamente un equilibrio entre el metal y la disolución, que podemos representar como



Si construimos una celda electroquímica, esta consistente en una semicelda Zn^0/Zn^{2+} y una semicelda Cu^{2+}/Cu^0 , resulta que los electrones van desde el Zn hacia el Cu.



La reacción espontánea en esta celda electroquímica es:



El esquema de una celda electroquímica debe mostrar sus componentes de modo simbólico, utilizándose habitualmente el siguiente convenio:

El ánodo, electrodo en el que tiene lugar la oxidación, se sitúa a la izquierda del esquema.

El cátodo, electrodo en el que tiene lugar la reducción, se sitúa a la derecha en el esquema.

El límite entre dos fases (por ejemplo un electrodo y una disolución) se representa mediante una sola línea vertical (|).

El límite entre los compartimentos de las semiceldas, frecuentemente un puente salino, se representa mediante una doble línea vertical (||). Las especies en disolución acuosa se sitúan a ambos lados de la doble línea vertical y las especies distintas de la misma disolución se separan entre sí por una coma.

El esquema de la misma sería

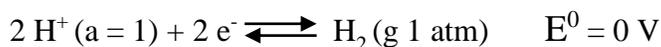


Estas celdas electroquímicas producen electricidad como resultado de reacciones químicas espontáneas y se llaman celdas voltaicas o galvánicas. También se utiliza el término de pila.

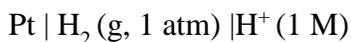
Potencial estándar (normal) de electrodo

Resulta evidente el interés de medir solamente una vez un determinado potencial de semicelda para después poder utilizarlo en todas las celdas electroquímicas en las que aparezca esta semicelda. Para ello es necesario elegir arbitrariamente una determinada semicelda a la que se le asigna un potencial de electrodo cero, de modo que después se comparan otras semiceldas con la de referencia. La referencia universalmente aceptada es el electrodo estándar (normal) de hidrógeno.

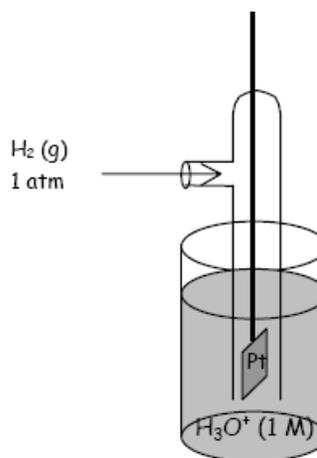
El *electrodo estándar o normal de hidrógeno* (EEH o ENH) implica un equilibrio entre iones H_3O^+ de una disolución con actividad unitaria ($a = 1$) y moléculas de H_2 en estado gaseoso a 1 atm de presión, equilibrio establecido sobre la superficie de un metal inerte como el platino. La reacción en equilibrio produce un determinado potencial sobre la superficie del metal. Por simplicidad, habitualmente se escribe H^+ en vez de H_3O^+ y se supone que para una $[H^+] = 1 M$, la actividad es unitaria ($a = 1$). Al ENH se le asigna un potencial de electrodo de cero volt.



El esquema de la semicelda es:



Las dos líneas verticales significan que hay presentes tres fases: platino sólido, hidrógeno gaseoso e ion hidrógeno en disolución acuosa.

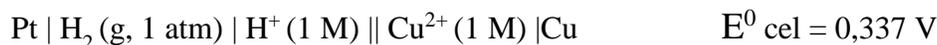


Por acuerdo internacional, un potencial estándar de electrodo, E^0 , mide la tendencia para que tenga lugar un proceso de reducción en un electrodo. En todos los casos las especies iónicas presentes en disolución acuosa tienen actividad unidad (aproximadamente 1 M) y los gases están a una presión de 1 atm. Cuando no se indica ninguna sustancia metálica, el potencial se establece sobre un electrodo metálico inerte como el platino.

Para resaltar que E^0 se refiere a una reducción, siempre escribiremos el sistema redox como subíndice de E^0 indicando en primer lugar la especie que se reduce separada por una barra del producto principal de la reducción. Podemos considerar el electrodo



Para determinar el valor de E^0 de este electrodo se le compara con el ENH. En la celda electroquímica correspondiente se obtendría una diferencia de potencial de 0,337 V, con los electrones fluyendo del H_2 al electrodo de Cu.



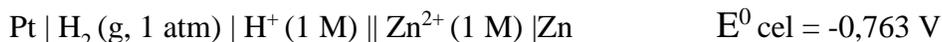
Un potencial de celda estándar, E^0 celda, es la diferencia de potencial o voltaje de una celda formada por dos electrodos estándar. La reacción neta que tiene lugar en la celda voltaica es:



La reacción de celda indica que el Cu^{2+} (1M) se reduce más fácilmente que el H^+ (1 M). Al potencial estándar de electrodo que representa la reducción de Cu^{2+} a Cu^0 se le asigna un valor positivo, es decir, +0,337 V.



Si se mide la diferencia de potencial entre los electrodos normal de hidrógeno y cinc utilizando las mismas conexiones que en el ejemplo anterior, se obtiene un valor de -0,736 V. El signo menos indica que los electrones fluyen en sentido opuesto al caso anterior, esto es, desde el cinc hacia el electrodo de hidrógeno. El H^+ (1 M) se reduce más fácilmente que el Zn^{2+} (1 M). Estos resultados se representan en el siguiente esquema de celda en el que el ánodo de cinc aparece a la derecha.



La reacción en la semicelda de reducción y su potencial estándar de electrodo son:

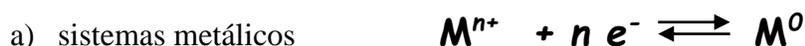


En resumen, el potencial del electrodo normal de hidrógeno se fija exactamente en 0 V. Todos los electrodos en los que la semirreacción de reducción muestre una mayor tendencia a ocurrir que la reducción de H^+ (1 M) a H_2 (g, 1 atm) tienen un potencial de reducción estándar, E^0 , con valor positivo. Todos los electrodos en los que la semirreacción de reducción muestre una menor tendencia a ocurrir que la reducción de H^+ (1 M) a H_2 (g, 1 atm) tienen un potencial de reducción estándar, E^0 , con valor negativo.

Aplicación de la ecuación de Nernst a distintos tipos de sistemas

La ecuación de Nernst puede aplicarse no sólo a las reacciones de oxidación-reducción que tienen lugar en las celdas, sino también a cualquier sistema redox, el cual está caracterizado por un potencial normal de electrodo (siempre definido como potencial de reducción) que viene tabulado y que se ha obtenido tal como se ha indicado en el apartado anterior. Habitualmente, la ecuación de Nernst se suele escribir introduciendo en el logaritmo el cociente entre la concentración de la forma oxidada y la forma reducida, con lo que este término lleva un signo positivo, ya que el potencial corresponde a la semirreacción de reducción.

Para aclarar las distintas formas que puede adoptar la ecuación de Nernst veamos su aplicación en los siguientes casos: sistemas metálicos, sistemas redox simples, sistemas redox combinados con sistemas ácido-base y sistemas gaseosos.



$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \log \frac{1}{[M^{n+}]}$$



$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \log \frac{[red]}{[ox]}$$

Constante de equilibrio y potencial de equilibrio

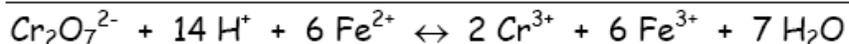
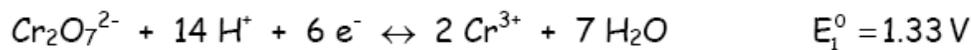
En apartados anteriores ya hemos visto cómo se relaciona la constante de equilibrio con el potencial de celda en una pila.

$$E_{cel}^0 = - \frac{0,059}{n} \log K_{eq}$$

donde E_{cel}^0 es el potencial del cátodo (tiene lugar la reducción, sistema oxidante) menos el potencial del ánodo (tiene lugar la oxidación, sistema reductor).

La constante de equilibrio de cualquier reacción redox puede calcularse a partir de los potenciales de los sistemas involucrados. Consideramos un ejemplo como la reacción entre el dicromato y el Fe (II).

En este caso el oxidante es el $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, mientras el reductor es el Fe^{2+} . Al sistema oxidante siempre lo denominaremos sistema 1, mientras que al reductor sistema 2.



$$K = \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2 \cdot [\text{Fe}^{3+}]^6}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{Fe}^{2+}]^6 \cdot [\text{H}^+]^{14}}$$

Cuando se alcanza el equilibrio, ambos sistemas tienen el mismo potencial (E_{eq})

$$E_{\text{eq}} = E_1 = E_1^0 - \frac{0,059}{6} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14}}$$

$$E_{\text{eq}} = E_2 = E_2^0 - \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = E_2^0 - \frac{0,059}{6} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]^6}{[\text{Fe}^{3+}]^6}$$

igualando ambas ecuaciones,

$$E_1^0 - \frac{0,059}{6} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14}} = E_2^0 - \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]^6}{[\text{Fe}^{3+}]^6}$$

$$E_1^0 - E_2^0 = \frac{0,059}{6} \log \frac{[\text{Cr}^{3+}]^2 [\text{Fe}^{3+}]^6}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] [\text{H}^+]^{14} [\text{Fe}^{2+}]^6}$$

$$E_1^0 - E_2^0 = \frac{0,059}{6} \log K$$

$$\log K = \frac{6}{0,059} (E_1^0 - E_2^0)$$

Esta expresión se puede generalizar: $\log K = \frac{n}{0,059} (E_1^0 - E_2^0)$

VOLUMETRÍA DE OXIDO-REDUCCIÓN

Introducción

En este tipo de volumetría la reacción básica implica una transferencia de electrones y es, al menos en teoría, la más versátil de las volumetrías ya que la mayoría de los elementos son capaces de existir en más de un estado de valencia y, en consecuencia, podrán experimentar reacciones redox.

Mediante los requerimientos adecuados, será posible la valoración de oxidantes con soluciones normalizadas de reductores y recíprocamente. Los requisitos que debe cumplir la reacción redox para ser utilizada como base de un método volumétrico son los habituales:

- Estequiometría:** La medida en que la reacción se complete, en primera instancia, dependerá de las diferencias entre los *Potenciales Formales* de las cuplas muestra y titulante. En aquellos casos en que las reacciones no ocurren en forma espontánea, puede lograrse que las mismas sean prácticamente completas con un acondicionamiento previo del medio.
- Velocidad:** El requisito de rapidez lo cumplen la mayor parte de las reacciones redox y, cuando esto no sucediere, podrán acelerarse mediante la adición de catalizadores positivos adecuados, o convenientes incrementos de la temperatura del sistema.
- Indicadores:** contar con indicadores no ofrece mayores dificultades puesto que existen muchas sustancias que reúnen las condiciones indispensables para actuar como tales.

Si bien es requisito indispensable, que el oxidante o reductor a utilizar como reactivo titulante sea lo suficientemente fuerte como para que la reacción con la especie a valorar sea prácticamente completa, no es menos importante que el titulante reaccione específicamente con la especie a determinar o, lo que es lo mismo, que no existan en la muestra otras especies capaces de consumir directa o indirectamente reactivo titulante.

Cuando se requiera el conocimiento del valor numérico del potencial de un dado sistema, se lo podrá calcular por la aplicación de la ecuación de Nernst:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}$$

Donde: R = Constante universal de los gases

T = Temperatura absoluta (K)

n = Número de electrones puestos en juego

F = Faraday = 96.500 Coulombs

E^0 = Potencial normal de electrodo. El cual se define como el valor del potencial de la cupla cuando las actividades de las formas reducidas y oxidadas de la misma son unitarias.

Esta ecuación permite apreciar la influencia que ejerce sobre el valor del potencial, la variación de las actividades de las formas reducida y oxidada de la cupla. Cuando se opera a 25° C y se introducen en la ecuación de Nernst los valores de las constantes anteriores, se expresa como:

$$E = E^0 - \frac{0.059}{n} \ln \frac{a_{Red}}{a_{Ox}}$$

Para proceder al cálculo del potencial de cualquier sistema se debe tener un claro conocimiento de las especies que se encuentran presentes y de su concentración.

Las valoraciones redox casi siempre se efectúan en soluciones de fuerza iónica relativamente elevadas, y/o en presencia de agentes complejantes, de modo que en lugar de utilizar el potencial normal de una cupla resulta más practico hacer uso del valor del *Potencial Formal* ($E^{0'}$). Este se expresa en función de las concentraciones y su magnitud dependerá de las condiciones en que se opere. Se define *Potencial Formal* de electrodo, en una situación experimental dada, al potencial (referido al Electrodo Normal de Hidrógeno) de una cupla en que las concentraciones formales de sus formas reducida y oxidada son ambas unitaria. La ecuación de Nernst escrita en función del *Potencial Formal* será:

$$E = E^{0'} - \frac{0,059}{n} \log \frac{C_{Red}}{C_{Ox}}$$

La cual en ausencia de complejantes puede escribirse:

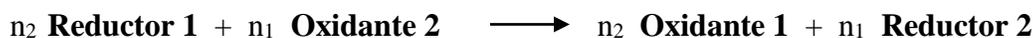
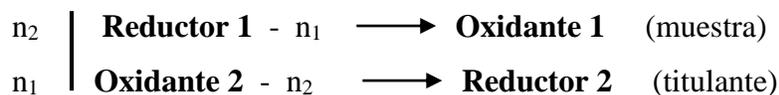
$$E = E^{0'} - \frac{0,059}{n} \log \frac{[Red]}{[Ox]}$$

Curvas de titulación

Las curvas de titulación redox se obtienen de realizar un gráfico de los valores de potencial versus el volumen de titulante adicionado. Las mismas permiten seguir el curso de la titulación sin necesidad de realizar la experiencia, conocer el ámbito de potencial del punto final, y elegir el indicador adecuado en función de este último.

Con el objeto de visualizar más claramente los fenómenos que se producen, podemos dividir la curva de titulación en tres partes para su estudio: 1) antes del punto de equivalencia; b) en el punto de equivalencia; c) después del punto de equivalencia.

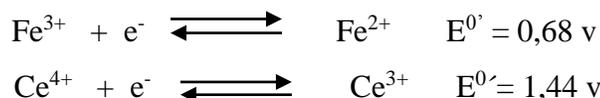
Supongamos la titulación del Reductor 1 con el Oxidante 2 de acuerdo con la reacción:



A lo largo de toda la titulación el potencial puede ser calculado a través de cualquiera de las dos cuplas (titulante o muestra) ya que en todo momento cuando se alcanza el equilibrio, los potenciales de ambas cuplas serán iguales.

Tomemos como ejemplo la titulación de Fe^{2+} con Ce^{4+} en ácido sulfúrico 1 N.

Las reacciones de reducción son:



Lógicamente la primera de las reacciones en la realidad transcurre de derecha a izquierda puesto que toda reducción implica una oxidación y viceversa.

Antes del punto de equivalencia

En la región anterior al punto de equivalencia, sin embargo, es siempre más práctico realizar los cálculos utilizando la cupla muestra, en la cual se cumple que la relación de concentraciones de las formas reducidas y oxidadas es más cercana a la unidad. Hallar las condiciones de equilibrio para dicha cupla resulta siempre más sencillo y en general no requiere que se conozca con exactitud el valor de la constante condicional u operacional, sino que es suficiente saber que su valor es elevado.

$$E = E_1^{0'} - \frac{0,059}{n_1} \log \frac{[\text{Red}]_1}{[\text{Ox}]_1}$$

$$E = E_1^{0'} - \frac{0,059}{n_1} \log \frac{100 - X}{X}$$

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}^0 = 0,68$$

% tit.	Fe^{2+}	Fe^{3+}	$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$	E
0	100	0	-----	-----
10	90	10	9	0,62
50	50	50	1	0,68
90	10	90	0,1	0,736
99,9	0,1	99,9	0,001	0,857

En el punto de equivalencia

Al igual que en cualquier instancia de la titulación se cumple

$$E_{\text{peq}} = E_1^{0'} - \frac{0,059}{n_1} \log \left[\frac{[\text{Red}_1]}{[\text{Ox}_1]} \right]_{\text{eq}} \quad (1)$$

$$E_{\text{peq}} = E_2^{0'} - \frac{0,059}{n_2} \log \left[\frac{[\text{Red}_2]}{[\text{Ox}_2]} \right]_{\text{eq}} \quad (2)$$

Multiplicando la ecuación 1 por n_1 , y la ecuación 2 por n_2 :

$$n_1 E_{\text{peq}} = n_1 E_1^{0'} - 0,059 \log \left[\frac{[\text{Red}_1]}{[\text{Ox}_1]} \right]_{\text{eq}}$$

$$n_2 E_{\text{peq}} = n_2 E_2^{0'} - 0,059 \log \left[\frac{[\text{Red}_2]}{[\text{Ox}_2]} \right]_{\text{eq}}$$

Sumando miembro a miembro se tendrá:

$$(n_1 + n_2) E_{\text{peq}} = n_1 E_1^{0'} + n_2 E_2^{0'} - 0,059 \log \frac{[\text{Red}_1][\text{Red}_2]}{[\text{Ox}_1][\text{Ox}_2]}$$

Puesto que en el punto de equivalencia $[\text{Ox}_1] = [\text{Red}_2]$ y simultáneamente $[\text{Ox}_2] = [\text{Red}_1]$ el término logarítmico es nulo y el potencial del punto de equivalencia es:

$$E_{\text{peq}} = \frac{n_1 E_1^{0'} + n_2 E_2^{0'}}{n_1 + n_2}$$

100 **1,05**

Después del punto de equivalencia

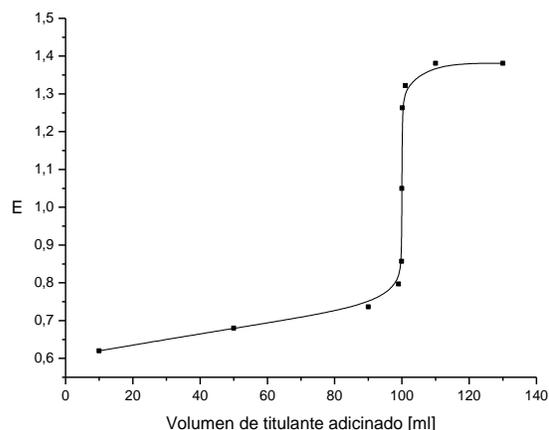
La cupla que nos resulta más conveniente para realizar los cálculos es la cupla titulante y el potencial puede calcularse mediante:

$$E = E_1^{0'} - \frac{0,059}{n_1} \log \frac{100}{X - 100}$$

$$E_{\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}}^0 = 1,4$$

% tit.	Ce ⁴⁺	Ce ³⁺	Ce ³⁺ /Ce ⁴⁺	E
100,1	100,1	100	10 ³	1,263
110	110	100	10	1,381
130	130	100	3,33	1,381

Una propiedad muy importante que presentan las curvas de titulación redox es que su forma es independiente de la concentración de reactantes. De hecho, entonces, la dilución no tendrá efecto sobre la amplitud del salto de potencial en el punto final. En la ecuación de Nernst puede observarse que el potencial de un sistema redox a temperatura constante es función de la relación de concentración, pero es independiente de la concentración total de cada sustancia.



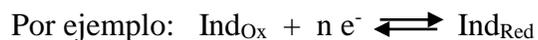
Curva de titulación de Fe²⁺ con Ce⁴⁺

Indicadores en Volumetría Redox

En algunos casos no es necesario el uso de sistemas de indicación. Esto sucede cuando el reactivo es fuertemente coloreado y su producto de oxidación o de reducción es incoloro, o de un color diferente. En estas situaciones el punto final será evidenciado por la adición de un pequeño exceso de reactivo. Tal es el caso de KMnO₄.

Dentro de los indicadores cromáticos pueden distinguirse dos tipos:

a) Sustancias que experimentan una reacción de óxido-reducción en si mismas, exhibiendo colores distintos cada una de las dos formas constituyentes de la cupla redox.



La ecuación de Nernst a 25° C será:

$$E = E_1^{0'} - \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Ind}_{\text{Red}}]}{[\text{Ind}_{\text{Ox}}]}$$

Cuando las intensidades de color de las dos formas son comparables, el ámbito de viraje del indicador corresponderá a cambios en la relación [Ind.Red]/[Ind.Ox], entre 1/10 y 10/1. El intervalo de potencial será entonces:

$$E_{\text{Ind}} = E_1^{0'} \pm \frac{0,059}{n}$$

Con esta ecuación se podrá calcular si el ámbito de potencial en el cual se produce el cambio de color del indicador queda incluido dentro del intervalo de potencial comprendido entre los extremos del punto final volumétrico de la titulación que interesa.

TITULACIONES QUE UTILIZAN TIOSULFATO Y YODO

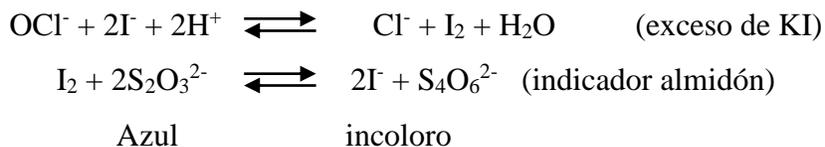
El ion tiosulfato es un agente reductor moderado ampliamente utilizado en la determinación de agentes oxidantes mediante un procedimiento en el que el yodo actúa como intermediario.

El ion tiosulfato se oxida cuantitativamente a tetrationato:



Esta reacción es cuantitativa exclusiva cuando el agente oxidante es el yodo; otros agentes oxidantes tienden a continuar la oxidación de $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ en forma total o parcial a SO_4^{2-} .

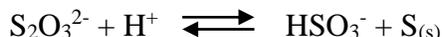
El procedimiento para la determinación de agentes oxidantes consiste en añadir un exceso no medido de KI a una solución ligeramente ácida del analito. La reducción de éste produce una cantidad equivalente de I_2 . El I_2 liberado se titula con una solución normalizada de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, siendo éste uno de los pocos agentes reductores estables a la oxidación por el aire. Por ejemplo: determinación de hipoclorito de sodio en blanqueadores



El indicador utilizado es una suspensión acuosa de almidón.

Estabilidad de las soluciones de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

A pesar de que las soluciones de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ no son oxidadas por el O_2 del aire, tienden a descomponerse dando azufre e ion sulfito ácido:

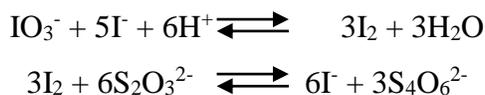


Los factores que influyen en la velocidad de esta reacción son:

- pH
- la presencia de microorganismos
- la concentración de la solución
- la presencia de iones Cu (II)
- exposición a la luz del sol

Normalización de las soluciones de $S_2O_3^{2-}$

El KIO_3 es un excelente patrón primario para normalizar las soluciones de $S_2O_3^{2-}$.



Otros patrones primarios son: $Cr_2O_7^{2-}$, BrO_3^- , IO_4^- , Cu, etc.

Aplicaciones de la solución de $S_2O_3^{2-}$ como agente reductor:

Determinación de: BrO_3^- , IO_3^- , IO_4^- , ClO_3^- , Cl_2 , Br_2 , H_2O_2 , sustancias orgánicas, etc.

Yodo

El yodo es un agente oxidante débil que se utiliza para determinar sustancias reductoras.

La hemireacción para yodo es:



Las soluciones normalizadas de yodo tienen una aplicación limitada.

Ventajas:

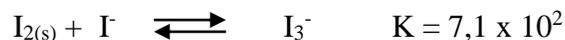
- ✓ Selectividad
- ✓ Dispone de un indicador sensible y reversible (almidón)

Desventajas:

- ✓ Las soluciones de yodo no son estables y hay que normalizarlas periódicamente.

Preparación de las soluciones de yodo

El yodo es muy poco soluble en agua. Para preparar soluciones de yodo de concentración analítica útil, se disuelve en soluciones de concentración moderada de KI.



Inestabilidad de las soluciones de yodo:

Las soluciones de I_2 son inestables por varias razones:

- ✓ La elevada volatilidad del soluto.

- ✓ El I₂ ataca lentamente materiales orgánicos (corcho, caucho, partículas del aire)
- ✓ la oxidación del I⁻ a I₂ por el oxígeno del aire (este error es crítico cuando se trabaja a pH < 0,5)



Esta reacción de oxidación es catalizada por:

- ácidos
- el calor
- la luz
- metales pesados

Todos estos factores contribuyen a aumentar la concentración de I₂.

Normalización de las soluciones de I₂

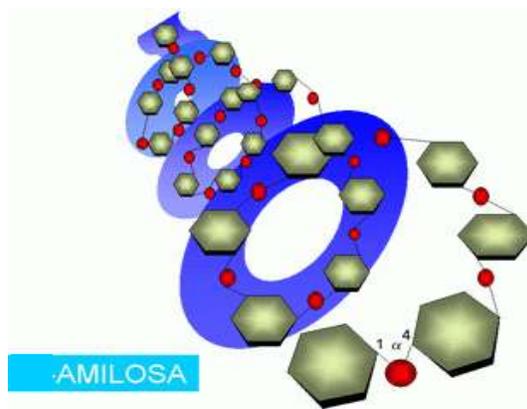
Reactivos titulantes:

- tiosulfato de sodio anhidro
- óxido de Arsenio (III)



La reacción de titulación se lleva cabo a pH 8 con solución amortiguadora de bicarbonato. El punto final se detecta por la formación del complejo de color azul intenso de almidón-I₃⁻. El almidón es un polisacárido de estructura helicoidal. Consta de una mezcla de dos tipos diferentes de polímeros; la amilosa y la amilopectina. El almidón es un compuesto insoluble en agua fría, aunque tiende a ser más soluble en agua caliente cuando su molécula permite "atrapar" el agua, de manera que cuando baja la temperatura adquiere un aspecto

gelatinoso comúnmente denominado "engrudo". Las titulaciones de yodo, comúnmente, se llevan a cabo con una suspensión de almidón como indicador. El intenso color azul que se forma en presencia de yodo parece deberse a la adsorción de este en el interior de la cadena helicoidal de amilosa. La amilopectina que está íntimamente relacionada forma un complejo de color rojo con el yodo. Esta reacción no es fácilmente reversible y por lo tanto es indeseable. El llamado almidón soluble, que se encuentra fácilmente en el comercio, está constituido principalmente por amilasa.



Nota: Aplicaciones de las soluciones de yodo: As, Sb, Sn, ácido ascórbico, etc. (ver guía de trabajos prácticos).

PRÁCTICO DE LABORATORIO N°8A
APLICACIONES DE LA VOLUMETRÍA DE OXIDO-REDUCCIÓN
DETERMINACIÓN DE YODO EN SAL DE MESA

OBJETIVOS

- ✓ Determinar la concentración de I₂ en sal de mesa comercial.

Introducción

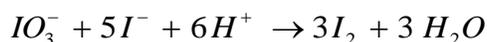
El yodo es un elemento esencial para el buen desarrollo corporal, ya que se encuentra en una hormona de la glándula tiroides, que es la reguladora del crecimiento y cuya deficiencia produce la enfermedad llamada bocio. Por eso en las zonas donde hay carencia de yodo, como compensación, se debe usar sal yodada.

Los niveles de consumo del yodo por debajo de 100 microgramos diarios se consideran deficiente, de 100 a 300 microgramos es normal. Hasta 500 microgramos de yodo diarios, es tolerable, pero más de eso es perjudicial. Un 1/4 de cucharada pequeña de sal de mesa yodada proporciona 95 microgramos de yodo. La UNICEF y la Organización Mundial de la Salud (OMS) recomiendan su consumo obligatorio ya que un tercio de la población tiene carencia de yodo.

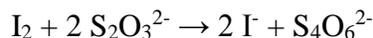
Un tema importante en el control de calidad de sal yodada, tiene que ver con las dificultades en el proceso de producción, fundamentalmente en productores de sal a pequeña escala, ya que se dificulta que apliquen de manera homogénea los procesos de yodación.

Fundamento

El procedimiento para la determinación de agentes oxidantes, comprende añadir un exceso no medido de yoduro de potasio (KI) a una solución ligeramente acida del analito. La reducción de este produce una cantidad equivalente de yodo y este es titulado con una solución estándar de tiosulfato de sodio (Na₂S₂O₃).



El ion tiosulfato de sodio es un agente reductor moderado, y es usado para determinar agentes oxidantes, en donde el yodo actúa como intermediario. En presencia de yodo el ion tiosulfato es oxidado cuantitativamente a tetrationato.

**Punto final en la titulación de yodo con tiosulfato**

El color del yodo puede detectarse en una solución aproximadamente 5x10⁻⁶ M en I₂. A partir de la solución del analito que es incolora, la desaparición del color del yodo puede servir como indicador en las titulaciones con tiosulfato de sodio.

Las titulaciones de yodo comúnmente se llevan a cabo con una suspensión de almidón como indicador. El intenso color azul que se forma en presencia de yodo parece deberse a la adsorción de este en el interior de la cadena helicoidal de B-amilasa. El punto final de esta titulación está marcado por la desaparición del color azul intenso.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales	Reactivos
Matraz erlenmeyer de 250 mL. Vaso de precipitado de 50 mL. Pipeta graduada de 5 mL. Bureta de 25 mL	Agua destilada. Sal yodada comercial. Ácido fosfórico 5% KI sólido $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,0025 N Solución reciente de almidón

PROCEDIMIENTO

1. Pesarse exactamente 10 g de sal de cocina y colocar en el erlenmeyer
2. Disolver con agua destilada, llevando a un volumen aproximado de 100 mL
3. Filtrar
4. Adicionar 2g de KI, agitar
5. Agregar 2 mL de almidón y 5 mL de ácido fosfórico 5%
6. Adicionar desde la bureta gota a gota $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,0025 N hasta desaparición del color azul intenso del almidón.

Cálculos

1. Los resultados se expresan como ppm de IO_3^-

2.

	1ª valoración	2ª valoración
Anota la lectura final de la bureta		
Valor medio		

3.
$$\text{ppm } \text{IO}_3^- = (VN)_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \times \frac{PM \text{ IO}_3^-}{6 \times 1000} \times \frac{1000}{pm} \times 1000$$

INFORME DE LABORATORIO:

Realizar en un cuaderno de notas el informe correspondiente, en donde consten los cálculos, los procedimientos utilizados y las conclusiones.

PRACTICO DE LABORATORIO N° 8B
APLICACIONES DE LA VOLUMETRÍA DE ÓXIDO REDUCCIÓN
DETERMINACIÓN DE OXÍGENO DISUELTO

OBJETIVO

- ✓ Determinar el oxígeno disuelto en muestras de agua de distinta procedencia.

Introducción

El nivel de oxígeno disuelto (OD) es un indicador de la calidad del agua, el cual nos muestra cuán contaminada está la misma o cuán bien puede dar soporte a la vida vegetal y animal. EL OD se aplica como parámetro de control de sistemas de tratamiento biológico de aguas residuales, siendo uno de los más importantes constituyentes de las aguas naturales. Generalmente, un nivel más alto de oxígeno disuelto indica agua de mejor calidad. Los peces y otras especies acuáticas animales requieren una cantidad mínima de OD de 2,0 mg L⁻¹.

Fundamento

El método de Winkler para la determinación del oxígeno disuelto implica el tratamiento de la muestra con un exceso de manganeso (II), yoduro de potasio e hidróxido de sodio. El hidróxido de manganeso (II) blanco producido reacciona rápidamente con el oxígeno para formar hidróxido de manganeso (III) marrón. Posteriormente se acidifica la muestra, produciéndose la oxidación del yoduro a yodo, reduciéndose el manganeso (III) a manganeso (II). Finalmente, se valora el yodo, equivalente al oxígeno disuelto, con disolución patrón 0,025 N de tiosulfato de sodio. Deberán extremarse las precauciones, con objeto de no provocar pérdida de muestra, o bien que se introduzca oxígeno del aire en la misma. El frasco Winkler es el recipiente óptimo para la toma de muestra y posterior adición de reactivos, no obstante, pueden usarse frascos corrientes de 250 mL con tapón de vidrio esmerilado.

Reacciones del método de Winkler o método yodométrico

En principio se adiciona a la muestra sulfato de manganeso (reactivo 1) y el reactivo alcalino yoduro-azida (reactivo2). Con la adición de estos dos reactivos se formará un precipitado que puede ser blanco (Hidróxido Manganeso) indicando la ausencia de oxígeno. En el caso de presencia de oxígeno, el Manganeso (Mn²⁺) es oxidado a su estado superior de oxidación (Mn³⁺) por lo que el color del precipitado se torna marrón debido a la formación de Hidróxido Mangánico.



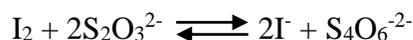
El oxígeno disuelto reacciona cuantitativamente con el hidróxido de manganeso (II), el cual se transforma rápidamente en óxido de manganeso (III)



Mn₂O₃ Al acidificar el medio, el manganeso (III) se reduce a manganeso (II) por acción del yoduro, el cual se oxida a yodo.



El yodo producido es valorado mediante una titulación con tiosulfato de sodio. Las titulaciones de yodo comúnmente se llevan a cabo con una suspensión de almidón como indicador. El intenso color azul que se forma en presencia de yodo parece deberse a la adsorción de este en el interior de la cadena helicoidal de *B*-amilasa. El punto final de esta titulación está marcado por la desaparición del color azul intenso.



PARTE EXPERIMENTAL

Materiales	Reactivos
1. Pipetas graduadas de 5 mL, 10 mL y 1 mL 2. Vaso de precipitado de 50 mL 3. Matraz erlenmeyer de 250 mL. 4. Bureta de 25 mL 5. Botella yodométrica 6. Base y varilla soporte. 7. Nuez doble y pinzas de bureta	1. Agua destilada. 2. Ácido sulfúrico conc. 3. Solución de sulfato manganeso 4. Reactivo alcalino yoduro-azida 5. Solución normalizada de tiosulfato de sodio 0,0025N 6. Almidón

PROCEDIMIENTO

1. Llenar la Botella yodométrica con la muestra de agua y adicionar rápidamente, por encima de la superficie, 1 mL de disolución de MnSO₄ (reactivo 1). De la misma manera, introducir 1 mL de reactivo alcalino yoduro-azida (reactivo 2). Dichas adiciones deben realizarse colocando la pipeta sin tomar contacto con la muestra pero lo más cercano posible a la misma.
2. Tapar el recipiente y a continuación invertir con cuidado el frasco presionando el tapón. De ese modo, se logra una mezcla homogénea de los reactivos.
3. Dejar sedimentar el precipitado y volver a mezclar fuertemente.
4. Mantener en reposo hasta que haya clarificado la 3ª parte de la botella.
5. Destapar la botella y agregar 1 mL de H₂SO₄ conc. dejándolo caer por la pared del envase y por encima de la superficie del líquido.

6. Tomar 100 mL de la disolución acidulada con pipeta doble aforo e introducir en un erlenmeyer.
7. Valorar rápidamente con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,025 N hasta obtener una coloración amarillo pálido. En ese momento añadir 1 mL de indicador almidón y completar la valoración hasta desaparición del color existente.
8. Anotar en este punto el volumen de tiosulfato gastado, para valorar los 200 mL de muestra y realizar los cálculos correspondientes.

CALCULOS

$$\text{mg L}^{-1}\text{O}_2 = (V \cdot N)_{\text{Tiosulfato}} \frac{P_{\text{eqO}_2}}{1000} \frac{1000}{V_m} 1000$$

INFORME DE LABORATORIO:

Realizar en un cuaderno de notas el informe correspondiente, en donde consten los cálculos, los procedimientos utilizados y las conclusiones.