

QUÍMICA ANALÍTICA - CAPÍTULO 14

VOLUMETRÍA REDOX

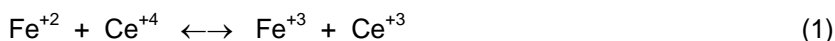
1. Introducción

Las volumetrías redox utilizan reacciones de óxido - reducción entre reactivo y analito. Los analitos reductores se titulan con una solución de un reactivo oxidante de concentración perfectamente conocida; los roles se invierten en el caso de analitos oxidantes. Como en toda determinación volumétrica es necesario que la estequiometría de la reacción esté perfectamente establecida, que la reacción sea rápida, y que se cuente con los medios para generar un p_f tan cercano al p_e como sea posible.

En primer lugar veremos como se calcula una curva de titulación; a partir de ella decidiremos acerca de la factibilidad de la titulación, elegiremos indicador y estimaremos los errores sistemáticos de la titulación.

2. Curva de titulación de Fe (II) con Ce(IV)

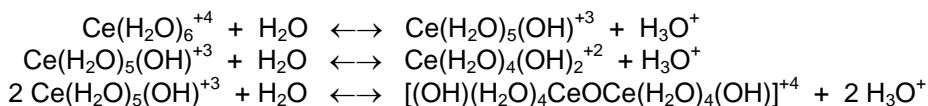
La titulación utiliza la reacción



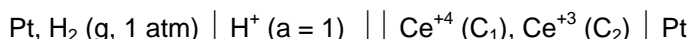
Cuando el objetivo es la determinación del contenido total de hierro presente en la muestra, antes de titular debe reducirse todo el metal a Fe(II) aplicando alguno de los procedimientos que oportunamente serán discutidos. Como reactivo se emplea una solución de una sal de Ce(IV), como $\text{Ce}(\text{HSO}_4)_4$ ó $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (sulfato cérico amónico) en medio fuertemente ácido (generalmente 1 M).

2. 1. La reacción de titulación

El Ce(IV) es un ácido fuerte y en solución acuosa no sólo existirá como ion hidratado $\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_6^{+4}$, abreviado como Ce^{+4} en la ecuación (1)) sino que predominarán una serie de especies originadas en sus reacciones de hidrólisis, como ser



Estas reacciones ocurren intensamente incluso en medios de acidez 1 M. También el Fe(III) sufre reacciones de hidrólisis, aunque con menor intensidad que Ce(IV); menos importantes aún (aunque no inexistentes) son las reacciones de hidrólisis de Ce(III) y Fe(II). El potencial de reducción del par Ce(IV) / Ce(III) podría ser medido con la pila



cuya *fem* viene dada por la ecuación

$$E [\text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{+3}] = E^\circ [\text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{+3}] - 0.0592 \log [a(\text{Ce}^{+3}) / a(\text{Ce}^{+4})]$$

de la cual conocemos las concentraciones analíticas C_1 y C_2 de ambas especies, pero no sus actividades. Podríamos ignorar las desviaciones respecto del comportamiento ideal y aplicar la aproximación

$$a(\text{Ce}^{+3}) / a(\text{Ce}^{+4}) \approx [\text{Ce}^{+3}] / [\text{Ce}^{+4}]$$

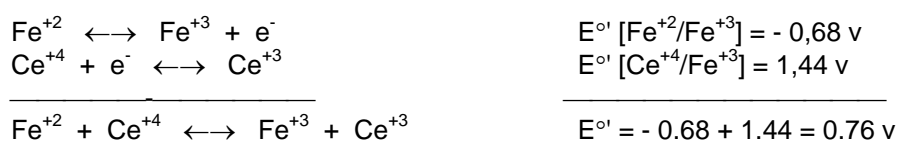
pero para calcular el cociente $[\text{Ce}^{+3}] / [\text{Ce}^{+4}]$ a partir de los valores de C_1 y de C_2 deberíamos conocer íntimamente todos los complicados equilibrios de hidrólisis en los que participan ambos iones. Como se carece de esta información, y como situaciones análogas se presentan para muchos otros sistemas (como por ejemplo las soluciones de Fe(III)), se han introducido los llamados *potenciales formales de reducción*, E°' .

Los potenciales formales de reducción son potenciales medidos experimentalmente para electrodos cuyas soluciones contienen concentración analítica 1 M de la especie reducida y 1 M de la especie oxidada de un par redox, además de otras sustancias a concentración definida. Se les utiliza

del mismo modo que a los potenciales normales y poseen la ventaja de proveer una corrección práctica para formación de complejos, para procesos ácido - base, y para coeficientes de actividad desconocidos e imposibles de ser calculados en medios de composición muy compleja. Si bien la corrección es estrictamente válida a una sola concentración (aquella a la cual fueron medidos), conducen a predicciones más exactas que el uso de potenciales normales. A continuación damos una lista de los potenciales formales de los dos pares redox de interés en este punto

$\text{Fe}^{+3} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}^{+2}$	$\text{Ce}^{+4} + \text{e}^- \leftrightarrow \text{Ce}^{+3}$
$E^\circ = 0,771 \text{ v}$ (potencial normal)	$E^\circ = 1,61 \text{ v}$ (potencial normal)
$E^{\circ'} = 0,700 \text{ v}$ (en HCl 1 M)	$E^{\circ'} = 1,28 \text{ v}$ (en HCl 1 M)
$E^{\circ'} = 0,750 \text{ v}$ (en HClO ₄ 1 M)	$E^{\circ'} = 1,70 \text{ v}$ (en HClO ₄ 1 M)
$E^{\circ'} = 0,680 \text{ v}$ (en H ₂ SO ₄ 1 M)	$E^{\circ'} = 1,44 \text{ v}$ (en H ₂ SO ₄ 1 M)

Nosotros calcularemos la curva de titulación de Fe(II) disuelto en H₂SO₄ 1 M contra una solución de Ce(IV) en el mismo solvente. Como en toda titulación el interés inicial es conocer el valor de la constante de equilibrio de la reacción; para ello procedemos en la forma conocida:



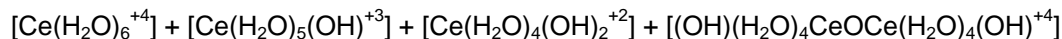
Recordemos que

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -RT \ln K \quad K = 10^{nE^\circ / 0,0592}$$

$$\therefore K = [\text{Fe}^{+3}][\text{Ce}^{+3}] / [\text{Fe}^{+2}][\text{Ce}^{+4}] = 10^{0,76 / 0,0592} = 7,61 \times 10^{12} \quad (2)$$

Notar que:

- K es muy elevada, lo que nos dice que la reacción está sumamente desplazada a la derecha
- los corchetes en la definición de K no representan a una especie en particular sino a la suma de todas las especies que un ion particular origina por hidrólisis; así con [Ce⁺⁴] estamos simbolizando



más toda otra especie que Ce⁺⁴ pueda formar en la solución, ya sea por reacciones de hidrólisis o por complejación con los aniones del ácido (HSO₄⁻ ó SO₄⁼)

2. 2. Cálculo de la curva de titulación.

La reacción de titulación (ecuación (1)) es rápida y reversible, de modo tal que luego de la adición de cada alícuota de titulante las concentraciones de productos y reactivos se ajustan en forma prácticamente instantánea de modo de respetar el valor de la constante de equilibrio. En todos los puntos de la titulación la mezcla de reacción contendrá dos pares redox: Fe⁺³ / Fe⁺² y Ce⁺⁴ / Ce⁺³; pero la relación entre sus concentraciones variará mucho a lo largo de la titulación, siempre respetando la constancia de K. La condición de equilibrio imperante en todo momento nos asegura que los potenciales de reducción de ambos pares serán siempre iguales:

$$E [\text{Fe}^{+3} / \text{Fe}^{+2}] = E [\text{Ce}^{+4} / \text{Ce}^{+3}] \quad (2)$$

pues de otro modo la reacción neta no se hubiera detenido.

El potencial de reducción de la mezcla de reacción puede interpretarse suponiendo que la mezcla forma parte de la siguiente celda galvánica hipotética:



en la que el ánodo es un E.N.H.; como el potencial de E.N.H. es cero por definición, la *fem* de la celda (medida entre ambos alambres de Pt) es igual al potencial de reducción de la mezcla de reacción, a la que hipotéticamente se considera como la solución del cátodo.

A partir de la ecuación (2) el potencial de reducción de la mezcla de reacción puede calcularse indistintamente a partir de la ecuación

$$E [\text{Fe}^{+3} / \text{Fe}^{+2}] = E^{\circ'} [\text{Fe}^{+3} / \text{Fe}^{+2}] - 0,0592 \log \left(\frac{[\text{Fe}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+3}]} \right)$$

$$= 0,68 - 0,0592 \log\left(\frac{[\text{Fe}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+3}]}\right) \quad (3)$$

o de la ecuación

$$\begin{aligned} E [\text{Ce}^{+4} / \text{Ce}^{+3}] &= E^\circ [\text{Ce}^{+4} / \text{Ce}^{+3}] - 0,0592 \log\left(\frac{[\text{Ce}^{+3}]}{[\text{Ce}^{+4}]}\right) \\ &= 1,44 - 0,0592 \log\left(\frac{[\text{Ce}^{+3}]}{[\text{Ce}^{+4}]}\right) \end{aligned} \quad (4)$$

La curva de titulación para una volumetría redox es un gráfico del potencial de reducción de la mezcla de reacción (generalmente respecto al potencial del E.N.H.) en función del volumen de solución de reactivo titulante. Calcularemos la curva correspondiente a la siguiente titulación:

Solución de Fe(II) en ácido sulfúrico 1 M:	$V^\circ = 25,00 \text{ mL}$	$C^\circ = 0,1000 \text{ M}$
Solución de Ce(IV) en ácido sulfúrico 1 M:	$V : \text{variable}$	$C^\circ = 0,1000 \text{ M}$

Deberemos calcular el potencial de reducción en las siguientes regiones:

- 1) $V = 0$: solución original de Fe (II)
- 2) $VC < V^\circ C^\circ$: región con exceso de Fe(II)
- 3) $VC = V^\circ C^\circ$: pe
- 4) $VC > V^\circ C^\circ$: región con exceso de Ce(IV)

- 1) $V = 0$.

Todas las muestras de hierro, incluso aquellas rotuladas como sales de Fe(II), contienen Fe(III) en alguna proporción. Por eso antes de determinar al metal por oxidación con Ce(IV) (o con cualquier otro oxidante) se le debe reducir cuantitativamente a Fe(II) utilizando algún reductor eficiente. Sin embargo debe tomarse en consideración que:

- a) Hasta los reductores más enérgicos dejan siempre una pequeña cantidad de Fe(III).
- b) El Fe(II) en solución es oxidado por el oxígeno del aire; si bien esta oxidación es termodinámicamente favorable, ocurre muy lentamente en medio ácido, y no crea problemas si la solución es titulada inmediatamente después de ser reducida.

A pesar de que la cantidad de Fe(III) remanente no es cuantitativamente significativa y no afecta a la exactitud del análisis, el desconocimiento de su valor nos impide calcular el potencial de reducción inicial.

- 2) $VC < V^\circ C^\circ$

Inicialmente hay $25,00 \text{ mL} \times 0,1 \text{ M} = 2,50 \text{ mmol}$ de Fe(II). Luego de adicionar $1,00 \text{ mL}$ de titulante, o sea $1,00 \times 0,1 \text{ M} = 0,10 \text{ mmol}$ de Ce(IV), quedarán $(2,50 - 0,10) = 2,40 \text{ mmol}$ de Fe(II) y se producirán $0,10 \text{ mmol}$ de Fe(III) y $0,10 \text{ mmol}$ de Ce(III). Estas afirmaciones surgen del elevado valor de la constante de equilibrio, que permite considerar que la reacción se ha completado en un 100%. El potencial de reducción de la mezcla puede calcularse usando la ecuación (3) o la ecuación (4); pero en la región anterior al pe la ecuación (3) tiene la ventaja de que la relación entre las concentraciones de las formas reducida y oxidada del hierro puede calcularse a partir de la estequiometría de la reacción y de los volúmenes y concentraciones de analito y reactivo:

$$\frac{[\text{Fe}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+3}]} = (V^\circ C^\circ - VC) / VC = (25,00 \times 0,10 - 1,00 \times 0,10) / (1,00 \times 0,10) = 2,40 / 0,10$$

En consecuencia, la expresión general antes del pe es:

$$E [\text{Fe}^{+3} / \text{Fe}^{+2}] = E^\circ [\text{Fe}^{+3} / \text{Fe}^{+2}] - 0,0592 \log\left(\frac{(V^\circ C^\circ - VC)}{VC}\right) \quad (5)$$

que para $V = 1,00 \text{ mL}$ nos da

$$E [\text{Fe}^{+3} / \text{Fe}^{+2}] = 0,68 - 0,0592 \log(2,40 / 0,10) = 0,60 \text{ v}$$

Si quisiéramos usar en esta región a la ecuación (4) encontraríamos que es posible calcular el valor de $[\text{Ce}^{+3}]$ sin dificultad, pero para calcular la concentración de Ce^{+4} (que está a muy baja concentración pero que no ha desaparecido) deberíamos recurrir a la constante de equilibrio:

$$[\text{Ce}^{+4}] = [\text{Fe}^{+3}] [\text{Ce}^{+3}] / K [\text{Fe}^{+2}] = (0,10)(0,10) / (7,6 \times 10^{12})(2,40) = 5,48 \times 10^{-16}$$

3) $VC = V^{\circ}C^{\circ}$

Siendo $C = C^{\circ}$ y 1:1 la estequiometría de la reacción, el pe ocurrirá cuando se hayan adicionado 25,00 mL de titulante. En el pe, como en cualquier punto de la titulación, el potencial puede calcularse a partir de cualquiera de los dos pares redox:

$$E_{pe} = E^{\circ} [Fe^{+3} / Fe^{+2}] - 0,0592 \log\left(\frac{[Fe^{+2}]_{pe}}{[Fe^{+3}]_{pe}}\right) \quad (6a)$$

$$E_{pe} = E^{\circ} [Ce^{+4} / Ce^{+3}] - 0,0592 \log\left(\frac{[Ce^{+3}]_{pe}}{[Ce^{+4}]_{pe}}\right) \quad (6b)$$

Ninguna reacción se completa en un 100%, ni siquiera las reacciones con constantes de equilibrio tan elevadas como la de la reacción que estamos estudiando. En otras palabras, luego de adicionar 2,50 mmoles de Ce(IV) sobre los 2,50 mmoles de Fe(II) quedará una pequeña concentración de Fe(II) sin oxidar, igual a la pequeña concentración del Ce(IV) adicionado y que no reaccionó:

$$[Fe^{+2}]_{pe} = [Ce^{+4}]_{pe}$$

Si las concentraciones remanentes de reactivos son iguales, también serán iguales las concentraciones de los productos generados:

$$[Fe^{+3}]_{pe} = [Ce^{+3}]_{pe}$$

Sustituyendo estas dos igualdades en (6b) se obtiene:

$$E_{pe} = E^{\circ} [Ce^{+4} / Ce^{+3}] - 0,0592 \log\left(\frac{[Fe^{+3}]_{pe}}{[Fe^{+2}]_{pe}}\right) \quad (6c)$$

Si ahora sumamos (6a) + (6c) llegamos a la ecuación

$$2 E_{pe} = E^{\circ} [Fe^{+3} / Fe^{+2}] - 0,0592 \log\left(\frac{[Fe^{+2}]_{pe}}{[Fe^{+3}]_{pe}}\right) + E^{\circ} [Ce^{+4} / Ce^{+3}] - 0,0592 \log\left(\frac{[Fe^{+3}]_{pe}}{[Fe^{+2}]_{pe}}\right)$$

o sea

$$E_{pe} = \left(E^{\circ} [Fe^{+3} / Fe^{+2}] + E^{\circ} [Ce^{+4} / Ce^{+3}]\right) / 2 \quad (7)$$

En este ejemplo, para una reacción con estequiometría 1:1, E_{pe} es la media de los dos potenciales formales; para otras estequiometrías se obtienen relaciones diferentes. Notar también que E_{pe} es independiente de las concentraciones de analito y de reactivo. Su valor en este caso es

$$E_{pe} = (0,69 + 1,44) / 2 = 1,06 \text{ v}$$

4) $VC > V^{\circ}C^{\circ}$

Una vez superado el pe conviene calcular los potenciales usando la ecuación de Nernst para el par Ce^{+4} / Ce^{+3} . Tendremos 2,50 mmol de Ce^{+3} , producto de la oxidación de 2,50 mmol de Fe^{+2} , y la adición de cada alícuota de solución titulante introduce un exceso de Ce^{+4} que prácticamente no reacciona porque las cantidades de Fe^{+2} presentes son ínfimas. Así, luego de la adición de 26,00 mL de solución 0,1 M de Ce(IV), la mezcla de reacción contendrá 2,50 mmol de Ce^{+3} y 1,00 mL x 0,1 M = 0,10 mmol de Ce^{+4} y su potencial será

$$E [Ce^{+4} / Ce^{+3}] = 1,44 - 0,0592 \log (2,50 / 0,10) = 1,36 \text{ v}$$

La ecuación general para la región es

$$E [Ce^{+4} / Ce^{+3}] = E^{\circ} [Ce^{+4} / Ce^{+3}] - 0,0592 \log \left(V^{\circ}C^{\circ} / (VC - V^{\circ}C^{\circ}) \right) \quad (8)$$

En la Figura 1 se muestra la curva de titulación completa, cuyo aspecto es semejante a la de curvas de titulación ya vistas; en este caso observamos un cambio brusco en el potencial de reducción respecto al potencial del E.N.H. en las cercanías del pe.

La curva de titulación calculada puede medirse experimentalmente por potenciometría. Para ello se construye una celda galvánica cuyo cátodo es un vaso de precipitados que contiene inicialmente a la solución de Fe^{+2} , sobre la cual se adicionan desde bureta alícuotas de la solución de

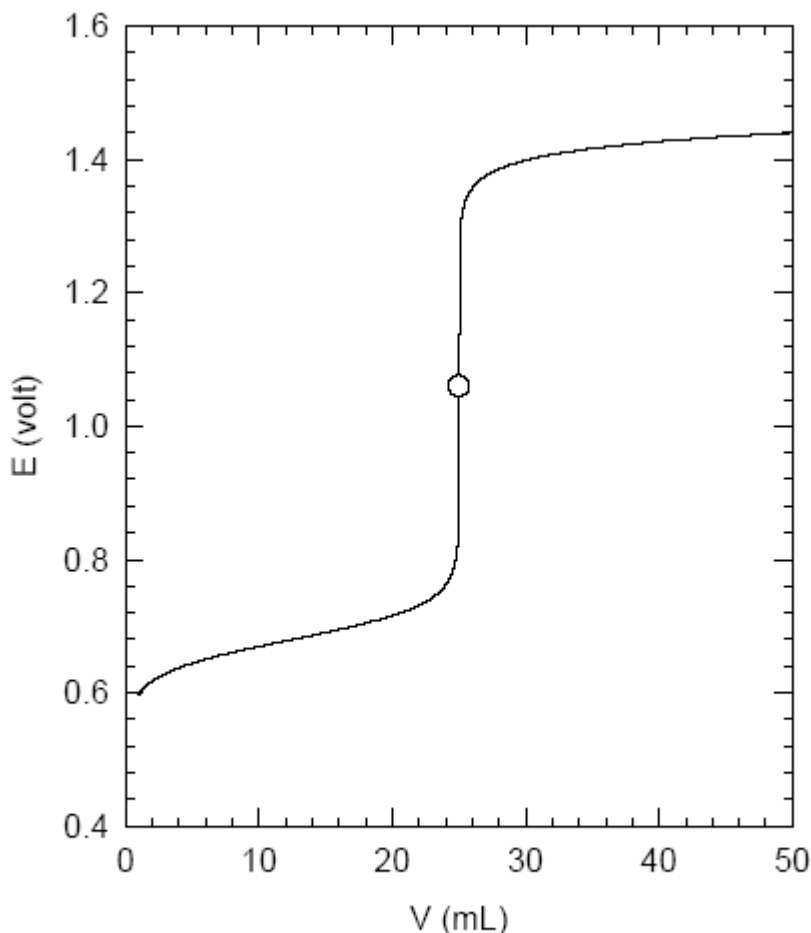
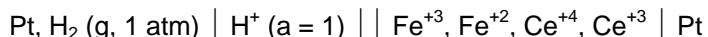
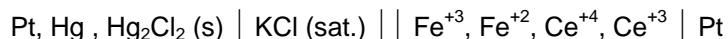


Figura 1. Curva de titulación de 25.00 mL de Fe (II) 0.1 M contra Ce(IV) 0.1 M en H₂ SO₄ 1.00 como solvente

Ce⁴⁺. En la solución se sumerge un alambre de Pt con lo cual queda constituido el cátodo, al que se conecta por medio de un puente salino (KCl) con un electrodo de referencia, como el E.N.H. Así constituimos la celda



Los dos alambres de Pt se conectan a un circuito potenciométrico; luego de la adición de cada alícuota de reactivo, agitando constantemente por medio de un buzo magnético, se mide la *fem* de la pila. Como el potencial del electrodo de referencia no varía, las variaciones en la *fem* que registramos se deberán exclusivamente a variaciones en la composición de la mezcla de reacción. En la práctica usual el E.N.H. es sustituido por otro electrodo de referencia, por ejemplo un electrodo de calomel saturado:



Como el potencial del electrodo de calomel saturado respecto al E.N.H. es 0,240 v, todas las *fem* que midamos serán 0,240 v menores. O sea que todos los puntos de la curva de titulación se desplazan 0,240 v para abajo, sin cambiar el aspecto de la curva.

3 Indicadores redox

En volumetría redox se usan indicadores de dos tipos. El mecanismo de acción de los indicadores del primer tipo no está basado en reacciones de óxido - reducción. Un ejemplo lo constituye el uso del oxidante permanganato de potasio, que tiene color violáceo perceptible para el ojo desnudo en concentraciones muy bajas (10⁻⁵ M); su producto de reducción es el ion Mn⁺², cuyo color rosa pálido no es perceptible a las concentraciones usuales en volumetría. De modo que al titular con KMnO₄ una muestra no excesivamente coloreada la primer gota de oxidante en exceso colorea intensamente a la mezcla de reacción, sirviendo esto como pf. Otro ejemplo es el uso de almidón en titulaciones que usan yodo (en realidad, su complejo con yoduro, I₃⁻) o titulaciones en las cuales se genera I₃⁻ en la mezcla de reacción por reacción entre un analito oxidante y un exceso adicionado de KI; el almidón forma con I₃⁻ un complejo intensamente coloreado en azul oscuro.

$$0,90 = 1,06 - 0,0592 \log \left(\frac{[\text{Ind}_{\text{Red}}]}{[\text{Ind}_{\text{Ox}}]} \right) \quad \therefore \frac{[\text{Ind}_{\text{Red}}]}{[\text{Ind}_{\text{Ox}}]} = 520$$

y la solución tendrá el color de la forma reducida del indicador (rojo).
Después del pe, por ejemplo cuando $E = 1,22 \text{ v}$, tendremos

$$1,22 = 1,06 - 0,0592 \log \left(\frac{[\text{Ind}_{\text{Red}}]}{[\text{Ind}_{\text{Ox}}]} \right) \quad \therefore \frac{[\text{Ind}_{\text{Red}}]}{[\text{Ind}_{\text{Ox}}]} = 0,0019$$

y la solución adoptará el color de la forma oxidada del indicador.

4 Factibilidad de las titulaciones. Selección de indicador

La Figura 2 muestra las curvas de titulación de 50,00 mL de soluciones 0,1 M de analitos reductores con diversos potenciales usando $\text{Ce(IV)} 0,1 \text{ M}$, en condiciones idénticas a las descritas en

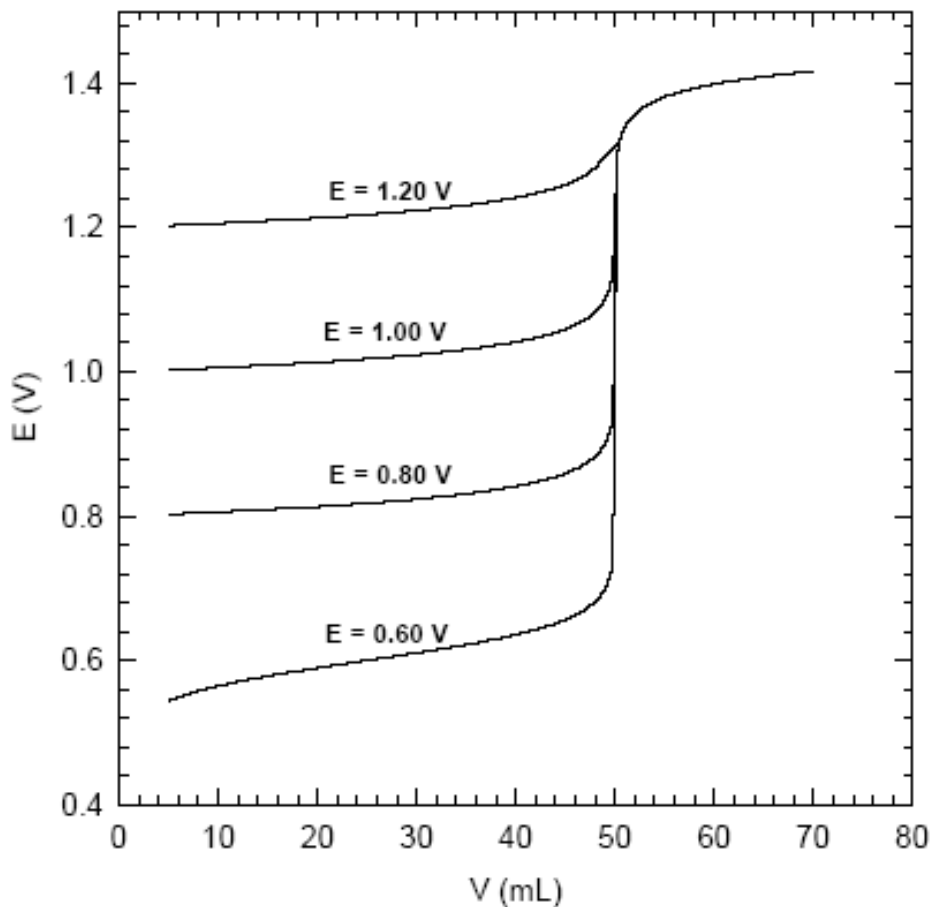


Figura 2. Curvas para las titulaciones de 50.00 mL de soluciones 0.1 M de reductores de distinto potencial contra $\text{Ce(IV)} 0.1 \text{ M}$

el punto anterior. Es evidente que el salto del potencial se hace menos espectacular al disminuir la diferencia entre los potenciales de analito y de reactivo, y que llegará un momento en que no será factible el empleo de indicadores para generar un pf en aceptable coincidencia con el pe.

Analicemos en primer lugar la curva de titulación del reductor con $E^{\circ} = 0,60 \text{ v}$, y veamos que características debe reunir un indicador para cometer un error menor que $\pm 0,1\%$. El pe ocurrirá por adición de 50,00 mL de reactivo y el potencial será (ver ecuación 7):

$$E_{\text{pe}} = (1,44 + 0,60)/2 = 1,02 \text{ v}$$

Por otro lado $\pm 0,1\%$ de 50,00 mL es $\pm 0,05 \text{ mL}$; deberemos calcular el potencial para la adición de 49,95 y de 50,05 mL de cerio (IV). Antes del pe

$$E = 0,60 - 0,0592 \log \left\{ \frac{[(50,00 \times 0,1) - (49,95 \times 0,1)]}{[49,95 \times 0,1]} \right\} = 0,78 \text{ v}$$

Pasado el pe, tendremos

$$E = 1,44 - 0,0592 \log \left\{ \frac{[50,00 \times 0,1]}{[(50,05 \times 0,1) - (50,00 \times 0,1)]} \right\} = 1,26 \text{ v}$$

En toda esta discusión supondremos que en las hemirreacciones de los indicadores interviene un solo electrón, de modo que su rango de viraje será aproximadamente $E^\circ[\text{In}] \pm 0,06 \text{ v}$. Para el presente caso el pf deberá ocurrir para $0,78 \text{ v} < E_{\text{pf}} < 1,26 \text{ v}$. Se puede utilizar entonces cualquier indicador cuyo viraje ocurra entre 0,78 y 1,26 v. Esto es:

$$E[\text{In}] = E^\circ[\text{In}] + 0,06 = 0,78 \text{ v} \rightarrow E^\circ[\text{In}] = 0,72 \text{ v}$$

O bien,

$$E[\text{In}] = E^\circ[\text{In}] + 0,06 = 1,26 \text{ v} \rightarrow E^\circ[\text{In}] = 1,20 \text{ v}$$

Resumiendo, cualquier indicador con $E^\circ[\text{In}]$ entre 0,72 v y 1,20 v nos permitirá titular con un error de indicador inferior a $\pm 0,1\%$.

Si ahora analizamos la titulación de un analito con $E^\circ = 0,80 \text{ v}$, tendremos

$$E_{\text{pe}} = (1,44 + 0,80)/2 = 1,12 \text{ v}$$

0,1 % antes del pe:

$$E = 0,80 - 0,0592 \log \left\{ \frac{[(50,00 \times 0,1) - (49,95 \times 0,1)]}{[49,95 \times 0,1]} \right\} = 0,98 \text{ v}$$

0,1% después del pe:

$$E = 1,44 - 0,0592 \log \left\{ \frac{[50,00 \times 0,1]}{[(50,05 \times 0,1) - (50,00 \times 0,1)]} \right\} = 1,26 \text{ v}$$

Notar como se han estrechado los límites del corredor de potencial, haciendo más difícil la elección de indicador. Las opciones de indicador son ahora:

$$E[\text{In}] = E^\circ[\text{In}] + 0,06 = 0,78 \text{ v} \rightarrow E^\circ[\text{In}] = 0,92 \text{ v}$$

O bien,

$$E[\text{In}] = E^\circ[\text{In}] + 0,06 = 1,26 \text{ v} \rightarrow E^\circ[\text{In}] = 1,20 \text{ v}$$

Elegir un indicador cuyo viraje ocurra entre 0,92 y 1,20 v

Supongamos ahora la titulación con cerio (IV) de un analito reductor con $E^\circ = 1,00 \text{ v}$. Tendremos

$$E_{\text{pe}} = (1,44 + 1,00)/2 = 1,22 \text{ v}$$

0,1 % antes del pe:

$$E = 1,00 - 0,0592 \log \left\{ \frac{[(50,00 \times 0,1) - (49,95 \times 0,1)]}{[49,95 \times 0,1]} \right\} = 1,18 \text{ v}$$

0,1% después del pe:

$$E = 1,44 - 0,0592 \log \left\{ \frac{[50,00 \times 0,1]}{[(50,05 \times 0,1) - (50,00 \times 0,1)]} \right\} = 1,26 \text{ v}$$

Notar que la diferencia entre los límites es de sólo 0,08 v, o sea menor que el rango de viraje de un indicador que en su oxidación pierde un electrón. Respecto al indicador:

$$E[\text{In}] = E^\circ[\text{In}] + 0,06 = 0,78 \text{ v} \rightarrow E^\circ[\text{In}] = 1,12 \text{ v}$$

O bien,

$$E[\text{In}] = E^\circ[\text{In}] + 0,06 = 1,26 \text{ v} \rightarrow E^\circ[\text{In}] = 1,20 \text{ v}$$

La diferencia entre los potenciales de reducción del analito y del reactivo en este caso, aproximadamente 0,4 v, es la menor diferencia que debe existir para que la titulación pueda realizarse utilizando indicadores.

Supongamos que para titular este par empleamos ferroína, con $E^\circ[\text{In}] = 1,06 \text{ v}$. El indicador adoptará su color oxidado neto (azul pálido) para un potencial de

$$E = E^\circ[\text{In}] + 0,06 = 1,12 \text{ v}$$

O sea que el pf ocurrirá a $1,22 - 1,12 = 0,10 \text{ v}$ antes que el pe. ¿Cuál será el error porcentual? Antes del pe

$$1,12 = 1,00 - 0,0592 \log \left(\frac{[V^\circ C^\circ - VC]}{VC} \right) = 1,00 - 0,0592 \log \left(0,1(50 - V)/0,1V \right)$$

$$V_{\text{pf}} = 49,54 \text{ mL}$$

$$\varepsilon \% = [(49,54 - 50,00)/50,00] \times 100 = -0,92 \%$$

Si usáramos nitroferroína, con $E^\circ[\text{In}] = 1,25 \text{ v}$, el pf ocurrirá para $E = 1,25 + 0,06 \text{ v} = 1,31 \text{ v}$, o sea después del pe. Tendremos

$$1,31 = 1,44 - 0,0592 \log \left(\frac{V^\circ C^\circ}{[VC - V^\circ C^\circ]} \right) = 1,44 - 0,0592 \log \left(0,1 \times 50 / 0,1(V - 50) \right)$$

$$V_{\text{pf}} = 50,31 \text{ mL}$$

$$\varepsilon \% = [(50,31 - 50,00)/50,00] \times 100 = +0,63 \%$$

La última curva de titulación de la Figura 2 corresponde a un analito reductor con $E^\circ = 1,20$ v y muestra un pobre salto de potencial en la región del pe, no apto para el uso de indicadores. El pe ocurrirá para

$$E_{pe} = (1,44 + 1,20)/2 = 1,32 \text{ v}$$

Interesa calcular cuanto analito queda sin oxidar en el pe:

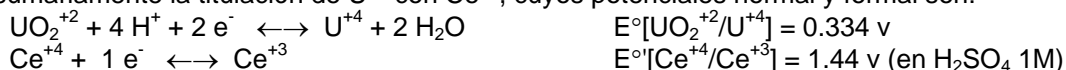
$$1,32 = 1,20 - 0,0592 \log \frac{[\text{analito red}]}{[\text{analito ox}]}$$

$$\frac{[\text{analito red}]}{[\text{analito ox}]} = 0,009 \approx 0,01$$

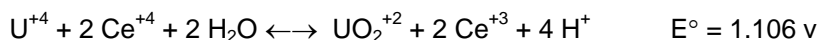
O sea que en el pe casi el 1% del analito no ha sido oxidado. Evidentemente los cálculos basados en la estequiometría de una reacción que se completa, como fueron utilizados para titulaciones con mayor diferencia de potencial entre reactivo y analito, no pueden aplicarse en este caso. Notar que el hecho de que la reacción no se complete no significa que la titulación sea imposible. El pe se define como el punto en que se ha adicionado al analito una cantidad estequiométricamente equivalente de reactivo; para este sistema en el pe tendremos $E_{pe} = 1,32$ v. Localizar el volumen de reactivo en que el potencial alcanza exactamente ese valor es difícil pero no imposible. Los indicadores son inútiles en este caso. Podríamos hacer una titulación potenciométrica hasta leer este valor en el instrumento, pero acertar exactamente es muy difícil. La solución es medir los potenciales varios puntos antes y después del E_{pe} , introducir los valores en un programa adecuado y calcular el volumen de reactivo para el cuál se hace $\partial^2 E / \partial V^2 = 0$; el punto de inflexión corresponde al pe.

5. Curvas de titulación para estequiometrías diferentes de 1:1

Cuando la estequiometría de la reacción de titulación difiere de 1:1 los cálculos y la curva de titulación guardan algunas diferencias respecto del caso anteriormente tratado. Para ilustrarlo trataremos sumariamente la titulación de U^{+4} con Ce^{+4} , cuyos potenciales normal y formal son:



La reacción de titulación es:



$$K = 10^{nE^\circ/0.0592} = 2.32 \times 10^{37}$$

o sea que se trata de una reacción con estequiometría 1:2, sumamente desplazada a la derecha.

Calcularemos la curva de la siguiente titulación:

Solución de U^{+4} : $V^\circ = 50.00$ mL $C^\circ = 0.0250$ M (en el Erlenmeyer)
 solución de Ce^{+4} : $V =$ $C = 0.1000$ M (en la bureta)

Ambas soluciones se han preparado en H_2SO_4 1M, para el cuál $[H^+] = 1.0098$ M ≈ 1 M. El pe se alcanza luego de adicionar V_{pe} mL de reactivo, calculable de la estequiometría:

$$\begin{array}{l}
 1 \text{ mmol de } U^{+4} \text{ ----- } 2 \text{ mmol de } Ce^{+4} \\
 V^\circ C^\circ \text{ mmol de } U^{+4} \text{ ----- } x = V_{pe} C \text{ mmol de } Ce^{+4} \\
 V_{pe} = 2 V^\circ C^\circ / C = 2 \times 50.00 \times 0.0250 / 0.1000 = 25.00 \text{ mL}
 \end{array}$$

a) $VC < 2 V^\circ C^\circ$: antes del pe

$$\begin{array}{l}
 2 \text{ mmol de } Ce^{+4} \text{ ----- } 1 \text{ mmol de } UO_2^{+2} \\
 VC \text{ mmol de } Ce^{+4} \text{ ----- } x = VC/2 \text{ mmol de } UO_2^{+2}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{l}
 \text{mmol } UO_2^{+2} = VC/2 \\
 \text{mmol } U^{+4} = V^\circ C^\circ - VC/2
 \end{array}$$

$$\begin{aligned}
 E &= E^\circ[UO_2^{+2} / U^{+4}] - (0.0592 / 2) \log \left(\frac{[U^{+4}]}{[UO_2^{+2}][H^+]^4} \right) = \\
 &0.334 - (0.0592/2) \log \left(\frac{(2V^\circ C^\circ - VC)/VC[H^+]^4}{(VC/2)[H^+]^4} \right)
 \end{aligned}$$

Como para la titulación planteada es $[H^+] \approx 1$ M,

$$E = 0.334 - (0.0592/2) \log \left(\frac{(2.5 - 0.1000 \times V)}{0.1000} \right)$$

que nos da:

$$E = 0.316 \text{ v para } V = 5.00 \text{ mL}$$

$$E = 0.352 \text{ v para } V = 20.00 \text{ mL, etc.}$$

b) $VC = 2V^{\circ}C^{\circ}$: pe

$$E_{pe} = E^{\circ}[\text{UO}_2^{+2} / \text{U}^{+4}] - (0.0592/2) \log \left(\frac{[\text{U}^{+4}]}{([\text{UO}_2^{+2}][\text{H}^{+}]^4)} \right) \quad (\text{a})$$

$$E_{pe} = E^{\circ}[\text{Ce}^{+4} / \text{Ce}^{+3}] - 0.0592 \log \left(\frac{[\text{Ce}^{+3}]}{[\text{Ce}^{+4}]} \right) \quad (\text{b})$$

En el pe por cada ion U^{+4} que quedó sin oxidar habrá dos iones Ce^{+4} , adicionados y que no reaccionaron:

$$[\text{Ce}^{+4}] = 2 [\text{U}^{+4}] \quad [\text{Ce}^{+3}] = 2 [\text{UO}_2^{+2}]$$

Reemplazando estas igualdades en (a) y multiplicando por 2, obtenemos:

$$2E_{pe} = 2 E^{\circ}[\text{Ce}^{+4} / \text{Ce}^{+3}] - 0.0592 \log \left(\frac{[\text{Ce}^{+4}]}{[\text{Ce}^{+3}][\text{H}^{+}]^4} \right) \quad (\text{c})$$

Sumando (b) + (c)

$$3 E_{pe} = E^{\circ}[\text{Ce}^{+4} / \text{Ce}^{+3}] - 0.0592 \log \left(\frac{[\text{Ce}^{+3}]}{[\text{Ce}^{+4}]} \right) + 2 E^{\circ}[\text{UO}_2^{+2} / \text{U}^{+4}] - 0.0592 \log \left(\frac{[\text{Ce}^{+4}]}{[\text{Ce}^{+3}]} \right) + 0.0592 \log [\text{H}^{+}]^4$$

$$E_{pe} = \left(E^{\circ}[\text{Ce}^{+4} / \text{Ce}^{+3}] + 2 E^{\circ}[\text{UO}_2^{+2} / \text{U}^{+4}] \right) / 3 + (0.0592/3) \log [\text{H}^{+}]^4$$

Notar que:

- E_{pe} depende del pH
- E_{pe} ha dejado de ser la media de los potenciales de analito y reactivo para convertirse en una media ponderal; veremos que la consecuencia es que la curva de titulación deja de ser simétrica a ambos lados del pe.

En nuestro caso, como $[\text{H}^{+}]$ es $\approx 1\text{M}$,

$$E_{pe} = (1.44 + 2 \times 0.334)/3 = 0.703 \text{ v}$$

c) $VC > 2V^{\circ}C^{\circ}$: pasado el pe

$$\text{mmoles de } \text{Ce}^{+3} = 2V^{\circ}C^{\circ}$$

$$\text{mmoles de } \text{Ce}^{+4} = VC - 2V^{\circ}C^{\circ}$$

$$E = E^{\circ}[\text{Ce}^{+4} / \text{Ce}^{+3}] - 0.0592 \log \left(\frac{[\text{Ce}^{+3}]}{[\text{Ce}^{+4}]} \right) = 1.44 - 0.0592 \log \left(\frac{2V^{\circ}C^{\circ}}{VC - 2V^{\circ}C^{\circ}} \right)$$

Para $V = 30.00 \text{ mL}$,

$$E = 1.44 - 0.0592 \log (2.5/(3.0 - 2.5)) = 1.399 \text{ v}$$

En la Figura 3 se han representado los resultados.

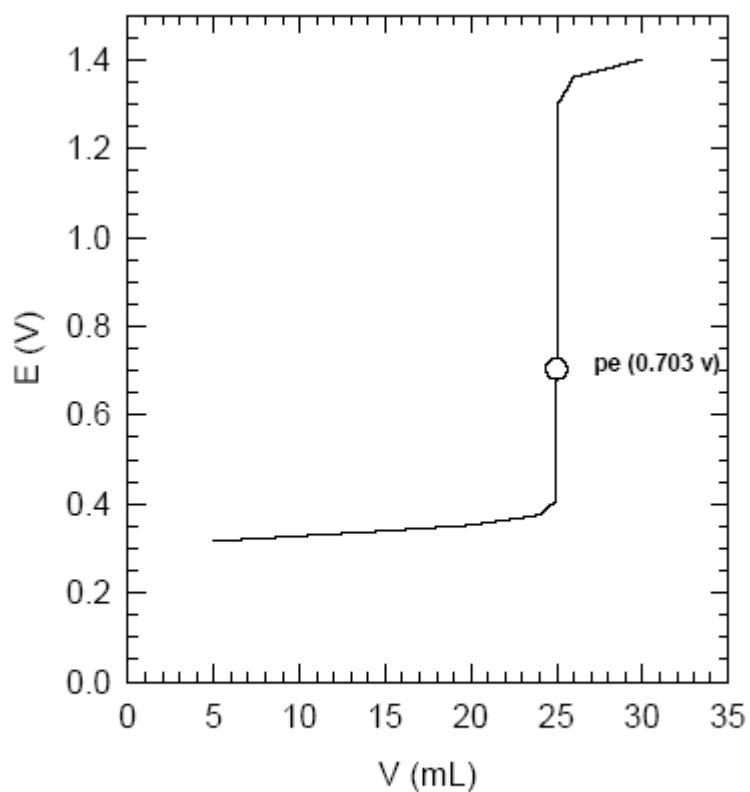


Figura 3. Curva de titulación de 50.00 mL de U^{+4} 0.0250 M contra Ce^{+4} 0.1000 M, ambos disueltos en H_2SO_4 1 M