

TEMA 5

EQUILIBRIOS Y VOLUMETRÍAS DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

La determinación de muchos analitos comunes en disciplinas tales como la Química, la Biología o las Ciencias Ambientales puede llevarse a cabo mediante volumetrías redox, tratándose de procedimientos analíticos ampliamente usados en el laboratorio analítico. Este tema comienza por introducir los conocimientos básicos de electroquímica necesarios para entender los principios en los que se fundamentan diversos métodos analíticos basados en reacciones de oxidación-reducción, para pasar a estudiar, de entre dichos métodos, las volumetrías redox. Se presentan importantes aplicaciones del potencial estándar de electrodo, tales como el cálculo de constantes de equilibrio en reacciones de oxidación-reducción y la elaboración de curvas de valoración. El tema concluye con una exposición de los principales patrones de oxidantes y reductores empleados en Química Analítica.

- 1. Generalidades de los equilibrios de oxidación-reducción**
 - 1.A. Conceptos básicos
 - 1.B. Celdas electroquímicas
 - 1.C. Potenciales de electrodo
 - 1.D. Ecuación de Nernst
 - 1.E. Potencial normal y constante de equilibrio
 - 1.F. Potencial formal

- 2. Valoraciones redox**
 - 2.A. Construcción de una curva de valoración redox
 - 2.B. Variables que influyen en la forma de la curva de valoración

- 3. Detección del punto final en valoraciones redox**
 - 3.A. Potenciometría
 - 3.B. Indicadores de oxidación-reducción

- 4. Aplicaciones de las valoraciones redox**
 - 4.A. Agentes oxidantes y reductores auxiliares
 - 4.B. Aplicaciones de agentes oxidantes patrón
 - 4.C. Aplicaciones de agentes reductores patrón

1. GENERALIDADES DE LOS EQUILIBRIOS DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

1.A. CONCEPTOS BÁSICOS

Una reacción de oxidación-reducción es un tipo de reacción en la que se transfieren electrones de un reactivo a otro. Una sustancia que tiene una fuerte afinidad por los electrones se conoce como agente oxidante u oxidante; el agente oxidante, como su nombre indica, tiene facilidad para oxidar a otras especies y él mismo sufre reacciones de reducción. El agente reductor o reductor es una especie que cede electrones con facilidad, sufriendo por tanto él mismo reacciones de oxidación.

Cualquier reacción redox puede dividirse en dos semirreacciones, donde se especifica las especies que ganan y las que pierden electrones. Para ajustar una semirreacción debe cumplirse que el número de átomos de cada elemento y la carga neta debe ser igual en los dos lados de la ecuación. Por otro lado, para ajustar la reacción redox global el número de electrones cedidos por el reductor ha de ser igual al número de electrones captados por el oxidante. En la reacción de Ce(IV) con Fe(II) el número de electrones transferidos en las dos semirreacciones ajustadas es el mismo; sin embargo, en la reacción de MnO_4^- con Fe(II) no ocurre así, por lo que para que el número de electrones ganados por una especie sea igual al de electrones perdidos por la otra, es necesario multiplicar la semirreacción Fe(II)/Fe(III) por cinco.

QUÍMICA Y ELECTRICIDAD

Si hacemos circular los electrones procedentes de una reacción redox a través de un circuito eléctrico, podremos extraer información sobre dicha reacción al medir la corriente y el voltaje en el circuito. De hecho, la corriente eléctrica es proporcional a la velocidad de la reacción y el voltaje a la variación de energía libre de la reacción electroquímica. Además, por medio de ciertas técnicas analíticas, es posible medir el voltaje e identificar las sustancias reaccionantes.

La carga eléctrica (q) se mide en culombios (C), y se calcula como el producto del número de moles de electrones por la constante de Faraday. El valor de la constante de Faraday corresponde a la carga eléctrica de un mol de electrones.

Se denomina corriente o intensidad de corriente (I) a la cantidad de carga eléctrica (q) que circula por segundo a través de un circuito. I se mide en amperios (A). Un amperio corresponde a una carga de un culombio que circula por un punto cada segundo.

Se denomina diferencia de potencial eléctrico (E) entre dos puntos, al trabajo necesario para que una carga eléctrica se mueva entre ambos puntos. E se mide en voltios (V). El trabajo se mide en julios (J). Dado que el trabajo es igual al producto de E por q, podemos decir que un julio es la energía perdida o ganada cuando una carga de un culombio se traslada entre dos puntos entre los que existe una diferencia de potencial de un voltio.

Para una reacción química reversible, que transcurre a temperatura y presión constantes, la variación de energía libre (ΔG) es igual al trabajo eléctrico máximo que puede realizarse con esa reacción sobre su entorno. La variación de energía libre de una reacción electroquímica se halla relacionada con el voltaje que puede generarse por esa reacción, según la siguiente ecuación:

$$\Delta G = - nFE$$

De acuerdo con la ley de Ohm, la corriente (I) que circula por un circuito es directamente proporcional al voltaje (E) e inversamente proporcional a la resistencia (R) del circuito. Las unidades de medida de la resistencia son los ohmios (Ω), siendo un ohmio la resistencia que presenta un circuito cuya diferencia de potencial es de un voltio y por el que circula una intensidad de corriente de un amperio.

Se denomina potencia (P) al trabajo realizado por unidad de tiempo. Las unidades de medida de la potencia son los vatios (W). Por tanto, una célula capaz de suministrar un amperio de intensidad de corriente a una diferencia de potencial de un voltio tiene una potencia de salida de un vatio.

1.B. CELDAS ELECTROQUÍMICAS

Una característica propia de las reacciones redox es que la transferencia de electrones puede obtenerse en una celda electroquímica, donde el agente oxidante y el agente reductor se hallan separados entre sí físicamente. Mediante estos dispositivos un punte salino aísla los reactivos pero mantiene el contacto eléctrico entre las dos partes de la celda. Un puente salino consta de un tubo en forma de U lleno de un gel que contiene nitrato potásico (u otro electrolito que no influya en la reacción de la célula). Los extremos del tubo en U se tapan con discos porosos, lo que permite una libre difusión de los iones, minimizando a la vez la mezcla de las disoluciones interior y exterior del puente. El voltímetro mide la diferencia de potencial o voltaje entre los dos electrodos, siendo el voltaje una medida de la tendencia de la reacción global de la celda para avanzar hacia el equilibrio. Una celda electroquímica consta de dos conductores llamados electrodos, cada uno de los cuales

se halla sumergido en una disolución electrolítica. El cátodo es el electrodo en el que tiene lugar la reducción y el ánodo es el electrodo en el que ocurre la oxidación.

Supongamos la celda electroquímica en la que un compartimento está formado por una lámina de Cd metálico sumergido en una disolución de nitrato de cadmio y el otro compartimento por una lámina de plata metálica sumergida en una disolución de nitrato de plata. Cuando la célula funciona como galvánica, y el puente salino se halla relleno de nitrato potásico, los iones potasio migran al compartimento catódico y los aniones nitrato del cátodo pasan al puente. Suponiendo que en el cátodo de la celda electroquímica tiene lugar la reducción de los iones Ag^+ a Ag metálica, esa migración iónica compensa exactamente la acumulación de carga, que ocurriría a medida que los electrones llegan al electrodo de plata. Si en el compartimento anódico tiene lugar la oxidación de Cd metálico a Cd^{2+} , los iones cadmio migran al puente salino mientras que los aniones nitrato del puente migran hacia el compartimento anódico, compensando la acumulación de carga positiva, que se produciría a medida que los cationes cadmio son liberados del electrodo.

Para reacciones en las que no interviene Ag^+ u otras especies que reaccionen con el anión cloruro, el electrolito de relleno del puente salino suele ser cloruro potásico.

TIPOS DE CELDAS ELECTROQUÍMICAS

Las celdas electroquímicas pueden ser galvánicas o electrolíticas:

- Las celdas galvánicas o voltáicas, generan electricidad a partir de reacciones químicas espontáneas. Las baterías generalmente se componen de varias celdas galvánicas dispuestas en serie para producir voltajes más altos que los que produce una única celda. Las reacciones en los electrodos ocurren espontáneamente produciendo un flujo de electrones desde el ánodo hacia el cátodo por el conductor externo.
- Las celdas electrolíticas, al contrario que las galvánicas, requieren de una fuente de energía externa para funcionar.

Asimismo, las celdas electroquímicas también pueden clasificarse en reversibles e irreversibles:

- En una celda reversible al invertir la dirección del flujo electrónico se invierte la dirección de la reacción electroquímica.
- En una celda irreversible al invertir la corriente se provoca que ocurra una semirreacción diferente en uno o los dos electrodos.

Los químicos utilizan una notación esquemática abreviada para describir las celdas electroquímicas. Por convenio, una línea vertical indica un límite entre dos fases, o interfase, a la que se genera un potencial. La línea vertical doble representa dos límites de fase, una a cada extremo del puente salino. En cada una de las interfaces se genera un potencial de contacto-líquido, como consecuencia de las diferencias de las velocidades con que migran los iones de los compartimentos de la celda y del puente salino a través de las interfaces.

MECANISMOS DE TRANSPORTE DE LA CARGA ELÉCTRICA EN LAS CELDAS

En una celda electroquímica la carga es transportada a través de tres mecanismos diferentes:

- Los electrones llevan la carga entre los electrodos a través del conductor externo.
- Los aniones y los cationes son los portadores de carga dentro de la celda. En la celda electroquímica $\text{Cd}|\text{Cd}^{2+}||\text{Ag}^+|\text{Ag}$, los iones cadmio formados se alejan del electrodo de cadmio metálico hacia la disolución, mientras que los aniones se dirigen hacia el ánodo de cadmio. Dentro del puente salino, los iones cloruro migran hacia y dentro del compartimento de cadmio, y los iones potasio migran en dirección opuesta. En el compartimento de la derecha, los iones plata se mueven hacia el electrodo de plata para reducirse a plata metálica, y los iones nitrato se alejan del electrodo hacia la disolución.
- La conducción iónica de la disolución transcurre paralelamente a la conducción electrónica en los electrodos mediante las reacciones de oxidación y de reducción.

1.C. POTENCIALES DE ELECTRODO

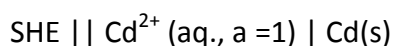
Como ya se ha indicado anteriormente, la diferencia de potencial generada entre los electrodos de una celda electroquímica mide la tendencia para que la reacción transcurra desde un estado de no equilibrio hasta la condición de equilibrio. Para predecir el voltaje que se observará al conectar entre sí dos semicélulas diferentes, es necesario medir el potencial estándar de reducción (E^0) de cada semicélula, lo que se lleva a cabo empleando un dispositivo en el que la semirreacción de interés, por ejemplo la de reducción de los iones plata, se produce en la semicélula conectada al terminal positivo del potenciómetro. El término estándar significa que las

actividades de todas las especies son la unidad. En este dispositivo a la semicélula conectada al terminal negativo del potenciómetro se le llama electrodo estándar de hidrógeno (SHE, por sus siglas en inglés). En este electrodo el metal conductor es una pieza de platino recubierta con platino finamente dividido para aumentar su superficie específica. Este electrodo se halla sumergido en una disolución ácida acuosa de actividad en iones hidrógeno conocida y constante. La disolución se conserva saturada con hidrógeno haciendo burbujear gas a presión constante sobre la superficie del electrodo. El platino sirve únicamente como lugar donde se transfieren los electrones, pero no toma parte en la reacción electroquímica. En este electrodo se desarrolla un potencial generado por la reacción de reducción de los protones a hidrógeno gas. El electrodo de hidrógeno es reversible. Este electrodo se puede representar esquemáticamente como:



El hidrógeno está especificado para tener una presión parcial de 1 atmósfera y la concentración de iones hidrógeno en la disolución es x M. Se asigna arbitrariamente el potencial cero al SHE a 25 °C. Por tanto el potencial medido por el voltímetro de una celda galvánica que conste de un electrodo estándar de hidrógeno y de algún otro electrodo, se puede asignar completamente a la reacción que tiene lugar en el otro electrodo.

Si queremos medir el potencial estándar de una semirreacción, por ejemplo la de reducción del cadmio, construiríamos la celda:



Se define potencial de electrodo como el potencial de una celda en la cual el electrodo en cuestión es el derecho y el SHE es el electrodo izquierdo, dado que el potencial de una celda se define como la diferencia entre los potenciales de las dos semiceldas.

El potencial de celda E_{celda} se relaciona con la energía libre de la reacción mediante la ecuación

$$\Delta G = -nFE_{\text{celda}}$$

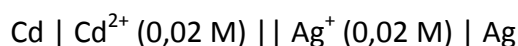
Si los reactivos y productos están en su estado normal, el potencial de celda que resulta se llama potencial normal o estándar de celda. El potencial normal se relaciona con el cambio de energía libre normal para la reacción y por consiguiente con la constante de equilibrio mediante la ecuación:

$$\Delta G^{\circ} = -nFE_{\text{celda}}^{\circ} = -RT \ln K_{\text{eq}}$$

siendo R la constante de los gases y la T la temperatura absoluta.

CONVENIO DE SIGNOS PARA POTENCIALES ESTÁNDAR

Según el convenio de signos adoptado por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), cuando se considera una celda electroquímica y su potencial resultante, también se considera que la reacción ocurre en una cierta dirección. El convenio para las celdas se conoce como regla de la derecha positiva que implica que siempre se mide el potencial de celda conectando el terminal positivo del voltímetro al electrodo de la derecha y el común, o toma a tierra, al electrodo de la izquierda. Siguiendo esta regla el potencial de celda es una medida de la tendencia de la reacción global de la celda a ocurrir de forma espontánea en la dirección escrita según:



O lo que es lo mismo, la reacción considerada sería:



Implicaciones de la regla de la IUPAC:

- Si el potencial de celda medido es positivo, el electrodo de la derecha es positivo con respecto al electrodo de la izquierda y la variación de energía libre para la reacción considerada es negativa. Por tanto, la reacción en la dirección que se está considerando será espontánea, si la celda se conecta a un dispositivo para realizar trabajos (por ejemplo, una bombilla).
- Si el potencial de celda es negativo, el electrodo de la derecha es negativo con respecto al electrodo de la izquierda y la variación de energía libre para la reacción considerada es positiva. Por tanto, la reacción en la dirección que se está considerando no será espontánea.
- Debe quedar claro que cualquiera que sea la forma en la que se dibuje el esquema de la celda, si conectamos un alambre o un circuito de baja resistencia a la celda, ocurrirá la reacción de celda que sea espontánea. El único modo de conseguir que se de la reacción inversa, no espontánea, será conectando una fuente de energía externa.

1.D. ECUACIÓN DE NERNST

La fuerza impulsora de una reacción viene expresada por la ecuación de Nernst, cuyos dos términos representan: uno la fuerza impulsora en condiciones estándar (E° ,

aplicable cuando todas las actividades son igual a la unidad) y el otro la dependencia de las concentraciones de los reactivos. A través de la ecuación de Nernst se calcula el potencial de una celda cuando la actividad de los reactivos no es igual a la unidad. Para la semirreacción $aA + ne^- \leftrightarrow bB$, la ecuación de Nernst es:

$$E = -E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_B^b}{a_A^a} = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Donde “E^o” es el potencial estándar de reducción, “R” la constante general de los gases, “T” la temperatura, “n” el número de electrones transferidos, “F” la constante de Faraday, y “a” las actividades de las distintas especies. Obsérvese que el cociente de reacción (Q) tiene la misma forma que la constante de equilibrio, pero las concentraciones no son necesariamente las mismas que las del equilibrio. Ni los sólidos puros, ni los líquidos puros, ni los disolventes contabilizan para Q, porque sus actividades se consideran igual a la unidad. Por otro lado, las actividades de los solutos se expresan en molaridades, mientras que las de los gases en bares. Solamente cuando todas las actividades tienen un valor igual a la unidad, Q=1 y lnQ=0, lo que conduce a que cuando todas las actividades valen la unidad, el potencial es igual al potencial estándar. Si nos fijamos en la ecuación de Nernst a 25 °C vemos que el potencial varía en 0,05916 mV por cada 10 veces de cambio en el valor de Q.

CÁLCULO DEL VOLTAJE DE UNA CELDA ELECTROQUÍMICA

Los pasos para escribir la reacción global que tendrá lugar en la célula y hallar su voltaje son:

- A. En primer lugar se escriben las semirreacciones de reducción de las dos semiceldas y se localizan los correspondientes potenciales normales en la bibliografía. Si es necesario se multiplican las semirreacciones para que el número de electrones implicados en ambas sea el mismo. Téngase en cuenta que la multiplicación de una reacción por un factor no afecta al potencial normal de la misma.
- B. Seguidamente se escriben las ecuaciones de Nernst para las dos semiceldas.
- C. A partir de los potenciales calculados para las semiceldas se obtiene el potencial global de la celda electroquímica.
- D. La reacción global de la celda se obtiene restando la semirreacción de la izquierda de la semirreacción de la derecha.

A partir de los resultados obtenidos concluimos: Si el voltaje de la celda es positivo, la reacción de la celda completa es espontánea en el sentido escrito. Por el contrario, si el potencial obtenido es negativo, la reacción de la celda será espontánea en sentido contrario.

1.E. POTENCIAL NORMAL Y CONSTANTE DE EQUILIBRIO

Una célula galvánica produce electricidad porque la reacción no está en equilibrio. El potenciómetro sólo permite circular una corriente pequeña de modo que la concentración de las dos semicélulas permanece constante. Si se sustituye el potenciómetro por un alambre, circularía mucha más corriente y las concentraciones variarían hasta alcanzar la condición de equilibrio, haciéndose entonces el voltaje igual a cero. Supongamos la célula donde tiene lugar la reacción: $aA + dB \leftrightarrow cC + dD$, la ecuación

$$E = E^{\circ} - \frac{0,05916}{n} \log \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} = E^{\circ} - \frac{0,05916}{n} \log Q$$

relaciona el potencial de celda (E) con el cociente de reacción (Q), y se cumple siempre. En el caso particular en que la célula esté en equilibrio, el potencial será nulo y el cociente de reacción será igual a la constante de equilibrio de la reacción, transformándose la ecuación anterior en las ecuaciones siguientes

$$E^{\circ} = \frac{0,05916}{n} \log K$$

$$K = 10^{nE^{\circ}/0,05916}$$

a través de las que es posible obtener E° a partir de K y al contrario.

1.F. POTENCIAL FORMAL

El potencial formal ($E^{\circ'}$) es un parámetro muy empleado por los bioquímicos. Las reacciones de oxidación-reducción se hallan estrechamente relacionadas con los seres vivos, y las más importantes tienen que ver con la respiración, donde las moléculas de los alimentos son oxidadas por el oxígeno del aire para producir energía u otros compuestos químicos.

Los potenciales estándar de reducción (E°) se aplican a sistemas en los que los reactivos y los productos tienen actividad igual a la unidad. Si interviene el H^+ , se aplica

E° cuando $\text{pH}=0$, que corresponde a una actividad para los iones H^+ igual a 1. Siempre que en una reacción redox intervienen los protones, o siempre que los reactivos o productos son ácidos o bases, el potencial de reducción es dependiente del pH. Para reacciones redox que ocurran en células animales o vegetales, dado que el pH en estos medios es 7, los potenciales de reducción que se aplican a pH 0 no son del todo correctos.

Como ya se ha indicado con anterioridad, el potencial estándar de una reacción redox referido a una célula galvánica es aquel que se obtiene cuando las actividades de todas las especies son iguales a la unidad. El potencial formal $E^{\circ'}$ de un sistema es el potencial de la semicelda con respecto al electrodo estándar de hidrógeno, medido de manera que la relación entre las concentraciones analíticas de reactivos y productos, tal y como aparecen en la ecuación de Nernst, sea exactamente la unidad y las concentraciones de todas las otras especies del sistema estén cuidadosamente especificadas. Los químicos refieren $E^{\circ'}$ al potencial formal a pH 7.

RELACIÓN ENTRE POTENCIAL NORMAL Y POTENCIAL FORMAL

Para relacionar ambos parámetros es necesario escribir la ecuación de Nernst de la semirreacción, reordenándola de modo que el término logarítmico sólo contenga las concentraciones formales de las especies oxidada y reducida (que a su vez también pueden ser ácidos o bases) elevadas a los exponentes correspondientes de acuerdo con la estequiometría de la semirreacción. La suma del potencial normal y todos aquellos términos derivados de aislar el término logarítmico en forma de concentraciones formales, de las especies reducida y oxidada, evaluados a pH 7 corresponde al potencial formal.

2. VALORACIONES REDOX

Las valoraciones redox se basan en reacciones de oxidación-reducción entre el analito y el reactivo. La curva de valoración es la representación gráfica de la variación del potencial de la disolución que contiene el analito en función del volumen de valorante añadido. Según la ecuación de Nernst, la variación del potencial es función logarítmica del cambio de concentración de los componentes de la reacción de valoración; por tanto, la curva tiene forma sigmoidea. Durante gran parte de la valoración el E no varía prácticamente, pero en la región del punto de equivalencia el cambio de potencial es muy acusado.

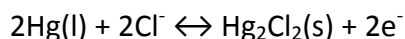
2.A. CONSTRUCCIÓN DE UNA CURVA DE VALORACIÓN REDOX

Para explicar cómo se construye una curva de valoración redox usaremos como ejemplo la valoración de Fe(II) con una disolución patrón de Ce(IV). La reacción de valoración es:

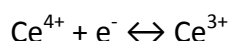
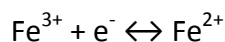


Esta reacción es rápida, cuantitativa ($K=10^{17}$ en HClO_4 1 M) y reversible, de modo que el sistema está en equilibrio durante toda la valoración. Los potenciales de electrodo de las dos semirreacciones son siempre idénticos. Si se agrega un indicador redox al medio de valoración, la proporción de las concentraciones de las formas oxidada y reducida de dicho indicador debe ajustarse de modo que el potencial de electrodo del indicador, también sea igual al potencial del sistema.

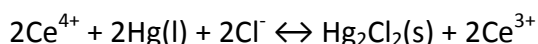
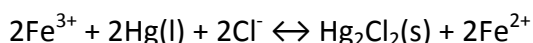
Para seguir el curso de la valoración, introducimos un par de electrodos en el vaso de valoración. Un electrodo de referencia de calomelanos en el que tiene lugar la semirreacción:



y un electrodo indicador de platino, en el que se encuentran en equilibrio las dos semirreacciones:



La reacción global de la celda se puede describir considerando cualquiera de las reacciones que se encuentran en equilibrio en el electrodo de platino y, por supuesto, la del electrodo de referencia; es decir:



Consideremos el ejemplo concreto de la valoración de 50 mL de Fe^{2+} 0,05 M con Ce^{4+} 0,1 M en medio HClO_4 1 M:

En el punto inicial de la valoración, todavía no se ha añadido valorante al medio, por lo que no se puede aplicar la ecuación de Nernst ya que sólo existe Fe^{2+} .

Antes del punto de equivalencia, a medida que se añade Ce^{4+} la reacción de valoración consume el Ce^{4+} añadido, produciendo un número igual de moles de Ce^{3+} y Fe^{3+} . Sigue quedando Fe^{2+} que no ha reaccionado. Por lo tanto se pueden calcular las concentraciones de Fe^{2+} y Fe^{3+} , resultando conveniente calcular el voltaje de la célula usando la ecuación:

$$E = E_+ - E_-$$

siendo E_- el del electrodo de calomelanos saturado; consideramos por tanto la reacción global de la celda en la forma que considera la reducción del hierro. Si consideramos 10 mL de valorante añadido el potencial de la celda es 0,516 V.

Cuando el volumen de valorante es igual a la mitad de la cantidad necesaria para alcanzar el punto de equivalencia, las concentraciones de Fe^{2+} y Fe^{3+} son iguales, siendo por tanto nulo el término logarítmico de la ecuación

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^o - 0,05916 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

y el potencial del electrodo conectado al terminal positivo del potenciómetro será igual al potencial normal de reducción del par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

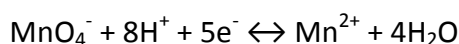
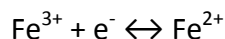
En el punto de equivalencia se ha añadido exactamente la cantidad de Ce^{4+} necesaria para reaccionar con todo el Fe^{2+} , las concentraciones de estas dos especies son insignificantes y no se pueden calcular con la estequiometría de la reacción. Los potenciales del punto de equivalencia pueden calcularse considerando el hecho de que las dos especies de reactivos (Ce^{4+} y Fe^{2+}) y las de los productos (Ce^{3+} y Fe^{3+}) tienen proporciones de concentración conocidas en la equivalencia química. En todo momento, las reacciones $\text{Fe}^{3+} + e^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ y $\text{Ce}^{4+} + e^- \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$ se encuentran en equilibrio en el electrodo de Pt. En el punto de equivalencia es conveniente usar las dos reacciones para calcular el voltaje de la celda, si se suman los potenciales para ambas reacciones, y considerando que $[\text{Ce}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}]$ y $[\text{Ce}^{4+}] = [\text{Fe}^{2+}]$, en este punto de la valoración, encontramos para este caso concreto que el potencial del terminal positivo es de 1,233 V, y el de la celda electroquímica de 0,99 V.

Tras el punto de equivalencia prácticamente todo el hierro se encuentra en la forma Fe^{3+} . El número de moles de Ce^{3+} es igual al número de moles de Fe^{3+} y hay un exceso conocido de Ce^{4+} , que no ha reaccionado. Pudiendo calcular la concentración tanto de Ce^{3+} como de Ce^{4+} , conviene considerar la reacción global de la celda en la forma implicando el par $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$. En toda esta región de la curva hay (50x0,05) mmoles de Ce^{3+} , y la concentración va variando según el volumen del medio de valoración.

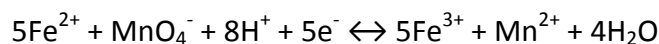
La constante de equilibrio de la reacción de valoración, teniendo en cuenta su potencial estándar de reducción y el número de electrones transferidos, es $5,9 \cdot 10^{15}$.

¿Cómo se construye la curva de valoración para reacciones redox más complejas?

Consideremos como ejemplo la valoración de 100 mL de Fe^{2+} 0,05 M con MnO_4^- 0,1 M en medio H_2SO_4 1 M. Para calcular los puntos de la curva de valoración teórica se usan las semirreacciones de reducción



Teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción global



calculamos el volumen de valorante en el punto de equivalencia, que en este caso concreto es de 10 mL. Antes del punto de equivalencia, los cálculos son semejantes a los de la valoración de Fe(II) con Ce(IV) en esta misma zona de la curva. En el punto de equivalencia se trabaja también como en la valoración anteriormente explicada de Fe(II) con Ce(IV), con la salvedad de que hay que multiplicar la ecuación del permanganato por cinco, para poder sumar los términos logarítmicos. Una vez sumadas las ecuaciones y teniendo en cuenta la relación entre las concentraciones de Fe^{2+} y MnO_4^- por un lado, y de Fe^{3+} y Mn^{2+} en este punto de la valoración, resulta que el potencial en el punto de equivalencia está directamente relacionado con la concentración de protones en el medio en el punto de equivalencia de la valoración.

Después del punto de equivalencia se puede calcular el potencial usando la reacción de reducción del permanganato. Consideremos un volumen de valorante añadido de 15 mL, de modo que el volumen total del medio de valoración serán 115 mL. La concentración de anión permanganato coincide con el exceso añadido de valorante; para el ion Mn^{2+} se considera que su concentración es 5 veces menor que la de Fe^{3+} , teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción de valoración, y la concentración de Fe^{3+} se calcula como los milimoles de Fe^{2+} que existían inicialmente pero ahora disueltos en 115 mL. Los milimoles de protones son los mismos durante toda la valoración pero su concentración va disminuyendo por efecto de la dilución. El potencial de la celda es de 1,257 V con un exceso de 5 mL de valorante respecto del punto de equivalencia.

2.B. FACTORES QUE INFLUYEN EN LA FORMA DE LA CURVA DE VALORACIÓN

La estequiometría de la reacción de valoración es una variable que influye en la forma de la curva de valoración redox, de modo que si la estequiometría valorante:analito es 1:1, el punto de equivalencia coincide exactamente con el punto de inflexión de la curva. Sin embargo, si la estequiometría de la reacción de valoración no es 1:1, el punto de equivalencia no coincide con el punto de inflexión de la curva. Sin embargo, debido a que para trabajar en condiciones óptimas se eligen como reactivos valorantes agentes oxidantes o reductores enérgicos, el salto de potencial en la zona de equivalencia es tan brusco que aunque se considere que el punto de equivalencia coincide con el de inflexión de la curva, el error cometido es mínimo.

¿Cómo afecta la concentración de los reactivos a la forma de la curva de valoración redox? Hemos podido comprobar con anterioridad que el potencial del sistema suele ser independiente de la dilución. Como consecuencia, las curvas de valoración redox tienden a ser independientes de las concentraciones de analito y reactivo. Este hecho es una característica distintiva de estas curvas respecto de todas las demás vistas (ácido-base, complejación y precipitación).

¿Cómo afecta el grado de extensión de la reacción en la forma de la curva de valoración redox? En este sentido, las curvas redox se comportan como el resto de curvas de valoración estudiados; es decir, cuanto más alta sea la constante de equilibrio de la reacción de valoración, más acusado será el cambio de potencial en la zona de equivalencia.

3. DETECCIÓN DEL PUNTO FINAL EN VALORACIONES REDOX

Son dos las formas principales de detectar el punto final en una volumetría de oxidación-reducción. Uno de ellos se basa en un método instrumental, concretamente mediante potenciometría, determinándose el potencial de un electrodo indicador frente a un electrodo de referencia como el electrodo de calomelanos saturado (ECS). Otro modo muy común de detectar el punto final se basa en el uso de indicadores químicos.

3.A. POTENCIOMETRÍA

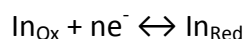
La detección del punto final en valoraciones redox se puede llevar a cabo vía instrumental, haciendo que la disolución del analito forme parte una celda con el siguiente esquema:

electrodo de referencia || disolución de analito | Pt.

La medida del potencial de esta célula a lo largo de la valoración permite obtener los datos necesarios para construir la curva de valoración y, por tanto, localizar el punto final.

3.B. INDICADORES REDOX

Por otro lado, los indicadores de oxidación-reducción se usan extensivamente para detectar el punto final. Un indicador redox general es un compuesto que cambia de color cuando pasa de su forma oxidada a reducida o al contrario. La semirreacción a la que se debe el cambio de color puede escribirse como:



y si la reacción es reversible podemos aplicarle la ecuación de Nernst.

Para que el ojo humano pueda observar el cambio de color de la forma oxidada del indicador a la forma reducida se requiere que la proporción de concentraciones de ambas formas varíe unas 100 veces, que es lo mismo que decir que se requiere que la relación $[\text{In}_{\text{Red}}]/[\text{In}_{\text{Ox}}] \leq 0,1$ se transforme en $[\text{In}_{\text{Red}}]/[\text{In}_{\text{Ox}}] \geq 10$. Sustituyendo dichas relaciones en la ecuación de Nernst se obtiene la expresión para el cálculo del intervalo de viraje de un indicador redox general, que nos indica que un indicador típico general presenta un cambio de color detectable cuando un valorante hace que el potencial del sistema cambie de $(E^\circ_{\text{In}^-} - 0,05916/n)$ a $(E^\circ_{\text{In}^+} + 0,05916/n)$. Si los protones participan en la reducción del indicador, el intervalo de potenciales en el que ocurre un cambio de color dependerá del pH.

Un tipo de compuestos orgánicos conocidos como las 1,10-fenantrolinas u ortofenantrolinas forman complejos estables con Fe(II) y otros iones. El compuesto tiene un par de átomos de nitrógeno, situados en una posición tal que cada átomo puede formar un enlace covalente con el ión hierro (II). Tres moléculas de ortofenantrolina se combinan con un ión de hierro, formando la estructura conocida como ferroína. El hierro en el complejo de la ferroína es el que experimenta una reacción de oxidación-reducción reversible. El color de la forma oxidada es azul muy pálido, siendo difícil de detectar, de modo que en la práctica el cambio de color que acompaña a la reducción va de casi incoloro a rojo. Dado que el potencial normal de la ferroína es 1,147 V, y que su reducción supone la captura de un electrón, su intervalo de viraje o transición se encuentra entre 1,088 a 1,206 V, medido frente a un electrodo estándar de hidrógeno (SHE), y de 0,847 a 0,965 V frente a un electrodo de calomelanos saturado (ECS).

Muchos procedimientos analíticos se basan en valoraciones en las que interviene el yodo. Para estos procedimientos el mejor indicador es el almidón, ya que forma un complejo de color azul muy intenso con el yodo. El almidón no es un indicador redox ya que no responde a cambios de potencial, sino que lo hace específicamente a la presencia de yodo. La fracción activa del almidón es la amilosa, un polímero del azúcar α -D-glucosa. Se pueden acomodar pequeñas moléculas en el interior de un polímero de estructura filamentosa helicoidal. En presencia de almidón, el yodo forma cadenas de moléculas de seis átomos de yodo que se alojan en el interior de la espiral de amilosa, tomando un color azul muy intenso. Por tanto, en presencia del exceso de agente oxidante, la relación de concentración de yodo respecto de triyoduro es alta, coloreándose la disolución de azul. Por el contrario, el exceso de agente reductor hace que predomine el ión yoduro y la disolución será incolora. El sistema indicador cambia de incoloro a azul en la valoración de muchos agentes reductores con diversos oxidantes. El cambio de color es independiente de la composición química de los reactivos y depende sólo del potencial del sistema en el punto de equivalencia. El almidón se biodegrada con mucha facilidad, por lo que se usarán disoluciones de reciente de preparación o se prepararán en presencia de un conservante como el HgI_2 .

De entre los indicadores específicos más importantes cabe destacar el almidón (para reacciones en las que se genera o se consume yodo) y el tiocianato potásico, este último usado generalmente en la valoración de Fe(III) con sulfato de titanio (III).

4. APLICACIONES DE LAS VALORACIONES REDOX

4.A. AGENTES OXIDANTES Y REDUCTORES AUXILIARES

En una valoración redox el analito debe encontrarse en un único estado de oxidación. En ocasiones las etapas anteriores a la volumetría (disolución de la muestra, separación de interferencias, etc.) ocasionan que el analito no se halle en un solo estado de oxidación. Según se vaya a emplear en la volumetría un agente oxidante o un reductor como valorante, se someterá la disolución analítica a la acción de un agente auxiliar reductor o un agente auxiliar oxidante, respectivamente; o lo que es lo mismo, se somete la disolución de analito a una prerreducción o a una preoxidación.

PRERREDUCCIÓN

Cierto número de metales han sido usados como reactivos reductores auxiliares; entre ellos cabe destacar el cinc, aluminio, cadmio, plomo, níquel, cobre y plata. El metal puede introducirse a la disolución de analito en forma de lámina o

alambre, y cuando la reacción de reducción se haya completado, se elimina el sólido manualmente y se lava con agua. La disolución de analito debe de filtrarse para eliminarse cualquier partícula del metal. A esta modalidad de trabajo podrías denominarla en estático.

Si se desea evitar la etapa de filtración se puede aplicar la técnica que utiliza una columna rellena con el agente reductor auxiliar. El metal finamente dividido se mantiene en un tubo de vidrio vertical a través del cual se hace pasar la disolución de analito, puede aplicarse un grado moderado de vacío para agilizar el paso de la disolución a través del tubo. El metal contenido en el tubo suele ser suficiente para cientos de reducciones.

El reductor de Jones tiene un diámetro de unos 2 cm y mantiene una amalgama de cinc de 40 a 50 cm. La amalgama se consigue manteniendo los gránulos de cinc durante unos 10 minutos en una disolución de cloruro de mercurio (II) al 2%, y después lavando con agua. Una aplicación del reductor de Jones es la reducción de Fe(III) a Fe(II) empleando ácido sulfúrico 1 M como disolvente. Seguidamente se lava la columna con agua, y los líquidos de lavado conteniendo Fe(II) son valorados con un agente oxidante. Se recomienda llevar a cabo la determinación de un blanco con el mismo disolvente, haciéndolo pasar por el reductor contenido en la columna, del mismo modo que el problema, y valorar los líquidos de lavado con el mismo agente oxidante empleado para el problema.

Teniendo en cuenta el potencial estándar del par Zn^{2+}/Zn se deduce que el cinc es un reductor muy fuerte, por lo que el reductor de Jones se caracteriza por su baja selectividad. Como alternativa, en determinados casos, se emplea el reductor de Walden, donde la columna se halla rellena de plata sólida en HCl 1 M. El potencial estándar del par Ag^+/Ag es 0,222 V, por lo que la plata no tiene un carácter reductor tan fuerte como el cinc, pudiendo reducir al Fe(III) sin que interfieran especies como Cr(III) ó TiO^{2+} .

PREOXIDACIÓN

Entre los reactivos oxidantes auxiliares más usados citaremos peroxidisulfato de amonio, óxido de plata(II), bismutato sódico y peróxido de hidrógeno.

El peroxidisulfato amónico es un poderoso agente oxidante. En disolución ácida oxida Cr^{+3} a $Cr_2O_7^{2-}$, Ce^{3+} a Ce^{4+} y Mn^{2+} a MnO_4^- . La semirreacción de este agente oxidante es $S_2O_8^{2-} + 2e^- \leftrightarrow 2SO_4^{2-}$. Las reacciones de oxidación con peroxidisulfato son

catalizadas por trazas de ión plata. Por otro lado, el exceso de este reactivo se elimina fácilmente hirviendo la disolución durante un breve periodo de tiempo.

El óxido de plata(II) se disuelve en ácidos minerales concentrados dando Ag^{2+} , cuyo poder oxidante es similar al de la mezcla $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Ag}^+$, mostrando por tanto las mismas aplicaciones. El exceso de este reactivo también se elimina por ebullición.

Las oxidaciones con bismutato sódico tienen lugar suspendiendo el bismutato en la disolución del analito e hirviendo por un breve periodo de tiempo. Este reactivo se emplea principalmente para la oxidación de Mn^{2+} a MnO_4^- , aunque su poder oxidante es similar al de la mezcla $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Ag}^+$. El exceso de bismutato se elimina por filtración.

El peróxido es un agente oxidante muy empleado tanto como sal de sodio sólida o como una disolución diluida del ácido. Una vez completada la reacción de preoxidación en la muestra, el exceso de peróxido puede eliminarse simplemente hirviendo la disolución.

4.B. APLICACIONES DE AGENTES OXIDANTES PATRÓN

De entre todos los agentes oxidantes patrón citaremos aquellos que más ampliamente se usan en el laboratorio analítico: permanganato potásico, Ce(IV), yodo y dicromato potásico.

El permanganato potásico es un oxidante fuerte de color violeta intenso, que en disoluciones muy ácidas se reduce a ión Mn^{2+} , que es incoloro, teniendo en cuenta el cambio de color tan nítido, en la mayoría de las aplicaciones el reactivo se usa también como indicador, por eso se dice que puede actuar como autoindicador. De entre sus aplicaciones más importantes cabe destacar la determinación de los siguientes analitos: Fe^{2+} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Br^- , H_2O_2 , As^{3+} , Sb^{3+} , Ce^{3+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} y PO_4^{3-} , entre otros. El permanganato potásico no es una sustancia patrón primario, ya que siempre contiene trazas de dióxido de manganeso; además, el agua destilada suele contener impurezas orgánicas que reducen algo de permanganato a MnO_2 . Por ello, para la preparación de las disoluciones de permanganato potásico se hierven durante una hora y seguidamente se filtran a través de una placa de vidrio poroso para eliminar el óxido formado. Las disoluciones acuosas de KMnO_4 son inestables debido a la reacción:



Aunque esta reacción es lenta en ausencia de dióxido de manganeso, Mn(II), calor, luz, ácidos y bases; las disoluciones de permanganato deben estandarizarse a menudo para trabajos de gran precisión. La estandarización puede llevarse a cabo con oxalato sódico o alambre de hierro puro electrolítico.

El ión cerio(IV) es también un oxidante fuerte con aplicaciones muy similares a las del permanganato. El Ce(IV) es amarillo y el Ce(III) incoloro, sin embargo el cambio de color no es tan claro como el de la conversión de permanganato en Mn(II), por lo que no puede ser autoindicador, empleándose como indicador en la mayoría de los casos la ferroína u otras fenantrolinas sustituidas.

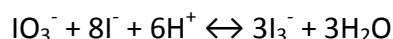
Como ya hemos mencionado las aplicaciones del Ce(IV) son muy similares a las del permanganato, pero además el Ce(IV) también se usa para el análisis de diversos compuestos orgánicos (alcoholes, cetonas, aldehídos y ácidos carboxílicos), como por ejemplo el ácido malónico.

Las disoluciones preparadas a partir de la sal hexanitrocerato (IV) de amonio tienen la ventaja de que no han de ser estandarizadas, pues esta sustancia es patrón primario, y además son estables indefinidamente. Como alternativa pueden usarse otras sales más baratas como $\text{Ce}(\text{HSO}_4)_4$, $(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ce}(\text{OH})_4$, sin embargo presentan la desventaja de no ser estándares primarios, de modo que sus disoluciones tienen que estandarizarse con oxalato sódico o alambre de hierro puro electrolítico.

El ión dicromato, de color naranja, en disolución ácida se reduce a ión cromo(III) de color verde, siendo el potencial estándar de reducción 1,36 V. En ácido clorhídrico 1 M, el potencial formal es de 1,00 V y en H_2SO_4 2 M, 1,11 V. Por tanto, se deduce que el dicromato es un oxidante menos energético que los dos anteriormente estudiados, MnO_4^- y Ce^{4+} . La sal potásica es un estándar primario y sus disoluciones son estables. Para detectar el punto final en sus valoraciones es necesario emplear un indicador, como por ejemplo el ácido difenilaminosulfónico, ya que el cambio de color de amarillo anaranjado a verde no es muy claro. Entre las aplicaciones más importantes del anión dicromato se encuentran la determinación directa de Fe^{2+} e, indirectamente, especies que oxiden al Fe^{2+} como NO_3^- , ClO_3^- , MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ o peróxidos orgánicos. En los análisis indirectos, la muestra se trata con un exceso conocido de Fe^{2+} y el Fe^{2+} que no ha reaccionado se valora con un agente oxidante.

Cuando un analito reductor se valora directamente con yodo, produciendo anión yoduro, el método se denomina yodimetría. El yodo molecular es muy poco soluble en agua, aunque su solubilidad aumenta por formación de un complejo con yoduro, así cuando decimos que usamos yodo como valorante en realidad estamos usando una disolución de I_2 con un exceso de yoduro. El triyoduro se prepara disolviendo I_2 en exceso de KI. El I_2 sublimado es suficientemente puro como para

usarse como estándar primario, aunque no suele emplearse pues se evapora mientras es pesado. En su lugar se pesa una cantidad aproximada de I₂, y la disolución de triyoduro se estandariza con tiosulfato. Un método alternativo extensivamente usado para preparar una disolución de triyoduro es añadir una cantidad conocida de yodato potásico puro a un pequeño exceso de yoduro potásico. Al añadir un exceso de ácido fuerte, como para aportar un pH cercano a 1, se produce anión triyoduro a través de una reacción cuantitativa inversa de la dismutación:



Las disoluciones de I₂ son muy inestables, debido a la volatilidad del soluto y a que ataca a la mayoría de los materiales orgánicos. Además la oxidación del ión yoduro por el oxígeno del aire provoca también cambios en la concentración de las disoluciones de yodo. En consecuencia, las disoluciones de yodo tienen que ser estandarizadas, con frecuencia se normalizan con disoluciones de tiosulfato sódico que previamente han sido estandarizadas con yodato de potasio o dicromato potásico.

Entre las aplicaciones más importantes del yodo en métodos yodimétricos destaca la determinación de As³⁺, Sb³⁺, Sn²⁺, H₂S, SO₂, S₂O₃²⁻ y ácido ascórbico. La determinación de ácido ascórbico es el objeto de una práctica de laboratorio propuesta en esta asignatura, siendo oxidado este compuesto a ácido dehidroascórbico.

Se denomina yodometría a la valoración por retroceso consistente en adicionar un exceso conocido de ión yoduro a la disolución de analito, valorándose el yodo producido con anión tiosulfato.

4.C. APLICACIONES DE AGENTES REDUCTORES PATRÓN

Los agentes reductores patrón más comunes son Fe(II) y tiosulfato.

Las disoluciones de Fe(II) se preparan a partir de sulfato ferroso amónico o de sulfato de hierro(II) y etilendiamina. El Fe(II) es oxidado rápidamente por el aire en disoluciones neutras, siendo dicha oxidación más lenta en presencia de ácidos, siendo las disoluciones preparadas en ácido sulfúrico 0,5 M estables durante aproximadamente un día.

Muchos agentes oxidantes se determinan tratando la disolución del analito con un exceso conocido de Fe(II) patrón, seguido de una valoración inmediata del exceso con una disolución patrón de dicromato o de Ce(IV). Este procedimiento se ha aplicado

para la determinación de peróxidos orgánicos, hidroxilamina, Cr(VI), Ce(IV), Mo(VI), NO_3^- , ClO_3^- , ClO_4^- , entre otros compuestos.

El anión tiosulfato es un reductor moderadamente fuerte que, como ya se ha mencionado con anterioridad, se usa para determinar agentes oxidantes por un procedimiento indirecto que incluye yodo como intermediario. La sal tiosulfato sódico pentahidratada no es estándar primario, así que sus disoluciones se estandarizan con yodato. Las disoluciones de tiosulfato no son estables indefinidamente ya que se produce reacción con el dióxido de carbono disuelto, reacción que es catalizada por metales.