

TRABAJO PRÁCTICO N°1: TITULACIONES POTENCIOMÉTRICAS

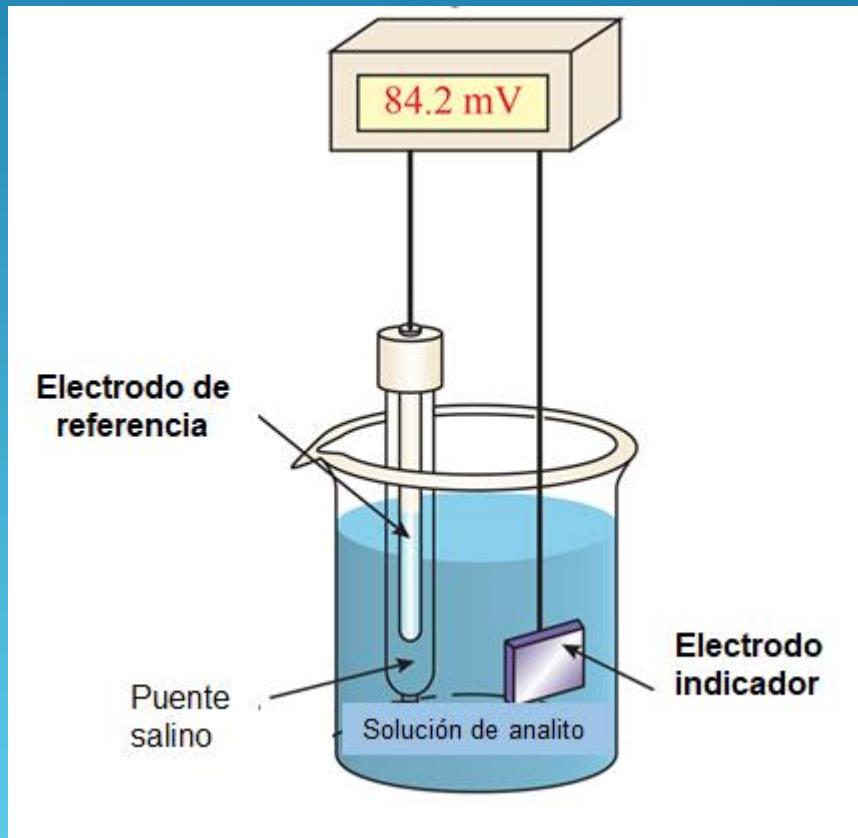
Parte I: Titulación de una solución de Fe(II) con Ce(IV)

Parte II: Determinación de la concentración de H_3PO_4 en bebida cola

Agosto 2020

Potenciometría

Permite obtener información química de una midiendo la FEM de una celda a corriente nula. Como es una técnica de equilibrio, podemos aplicar consideraciones termodinámicas



La **celda** empleada consiste de un electrodo indicador y un electrodo de referencia, conectados ambos a un equipo para medir FEM.

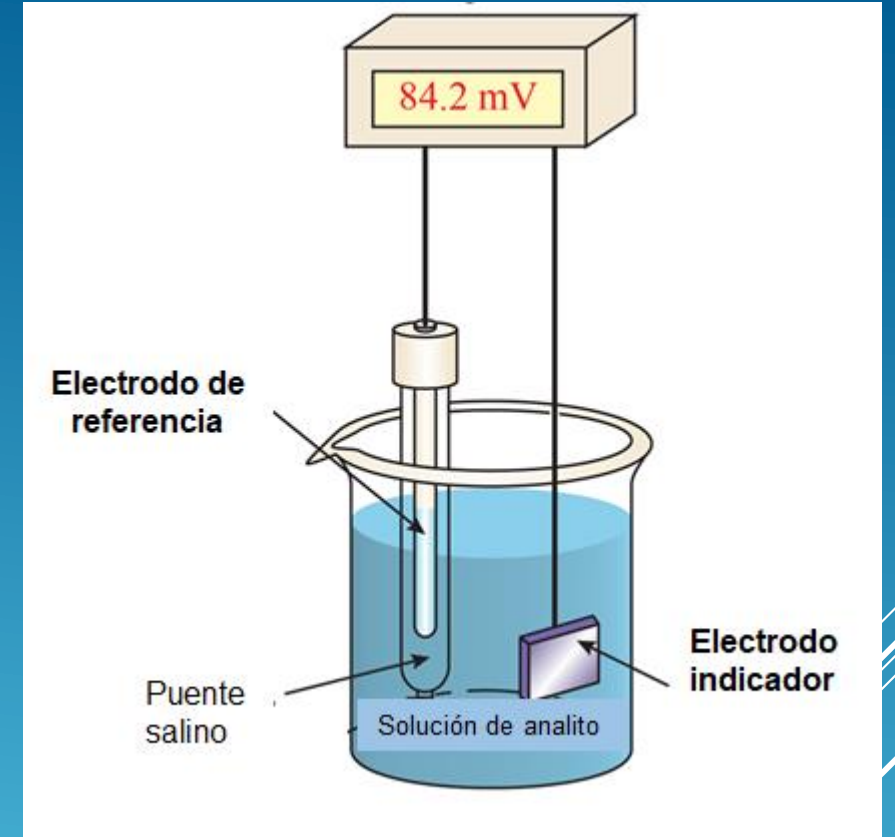
Vamos a usar voltímetros que tienen una resistencia interna tan elevada que la circulación de corriente es despreciable.

Electrodo indicador: Su potencial depende de la concentración de alguna de las especies presentes en la solución problema

Electrodo de referencia: Posee un potencial constante, reproducible y completamente independiente de las concentraciones en la solución problema. Además es su potencial no cambia con pequeños pasajes de corriente. Los electrodos de referencia más usados son el de Ag-AgCl y el de calomel.

Por convención, definimos:

$$\Delta E = E_{\text{celda}} = E_{\text{CATODO}} - E_{\text{ANODO}} = E_{+} - E_{-} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}}$$



Electrodo indicador: Su potencial depende de la concentración de alguna de las especies presentes en la solución problema

➔ **Metálicos:** generan un potencial eléctrico en respuesta a una reacción redox que tiene lugar en una superficie metálica.

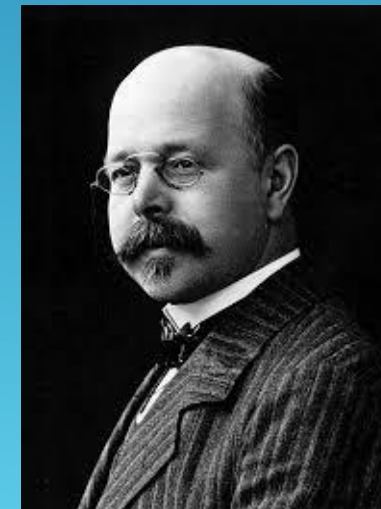
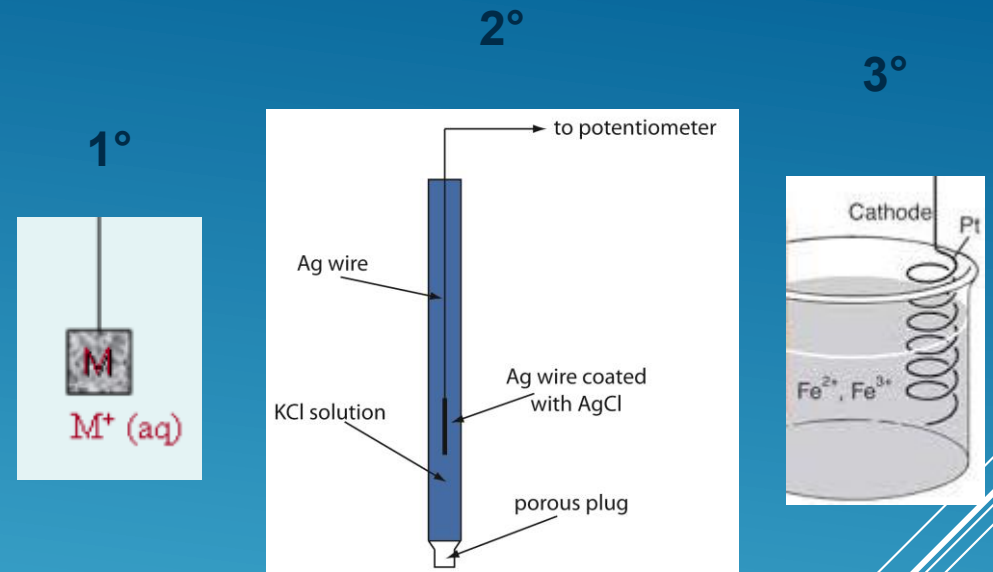
Primera especie: $M(s)|M^{+n}$

Segunda especie: $M(s)|MX(s)|X^-$

Tercera especie: $Pt|M^{+n},M^{+m}$

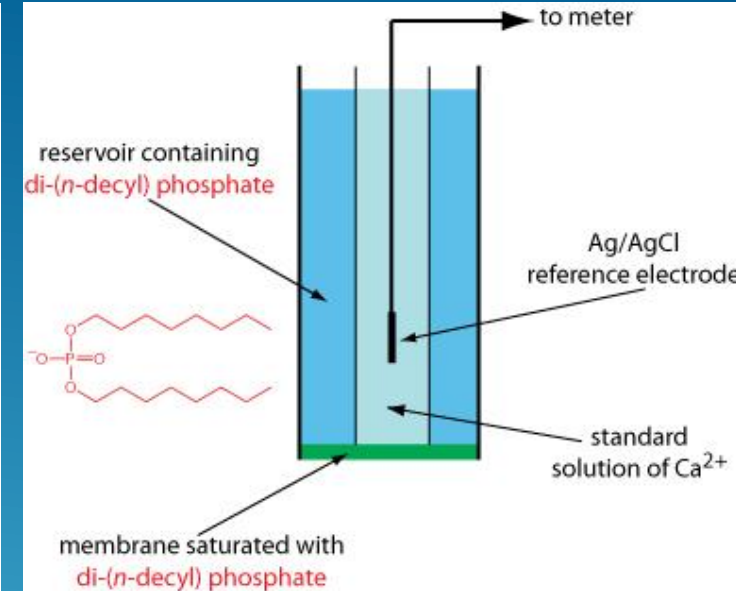
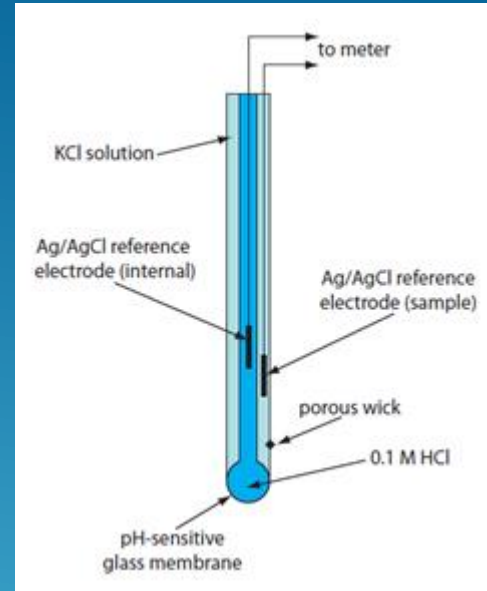
Ecuación de Nernst:

$$E_{ind} = E^{\circ} - (0,059/ n) \log [Red]/[Ox]$$



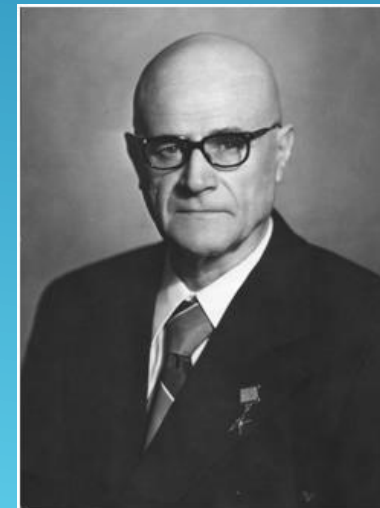
Electrodo indicador: Su potencial depende de la concentración de alguna de las especies presentes en la solución problema

➔ **De membrana o selectivos de iones:** A diferencia de los metálicos, estos electrodos no se basan en reacciones redox, sino que generan un potencial eléctrico por migración selectiva de un ión determinado a través de una membrana.



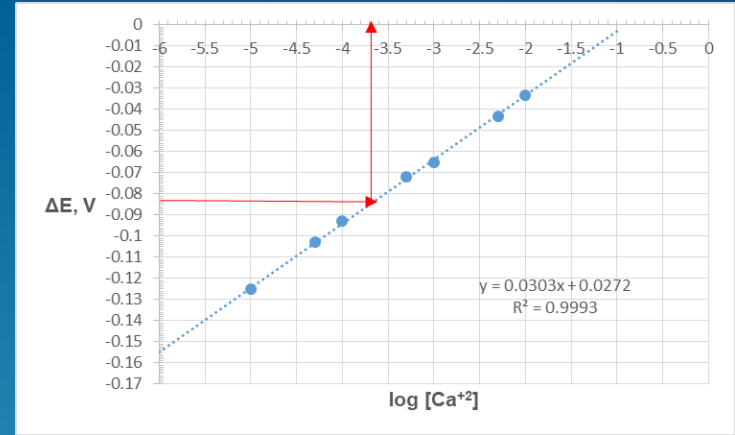
Ecuación de Nikolsky:

$$E_{\text{ind}} = K \pm (\beta \cdot 0,059 / n_X) \log [X^{\pm n}]$$

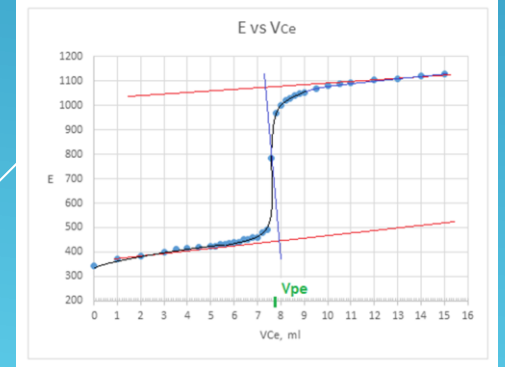
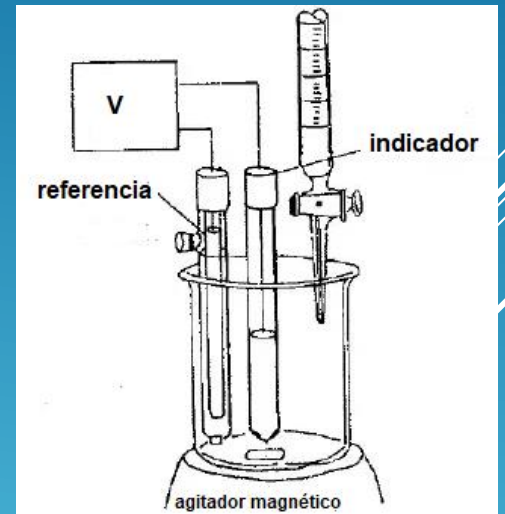


Medidas Potenciométricas

Directas: De una medida de E_{celda} se obtiene directamente la concentración del analito. Requiere calibración previa.



Indirectas o Titulaciones Potenciométricas: Se mide el potencial de celda E_{celda} a medida que se va agregando un reactivo titulante. Por métodos gráficos o analíticos se obtiene el volumen de punto de equivalencia (V_{pe}), a partir del cual se calcula la concentración del analito de interés. No es necesario que los electrodos estén calibrados.



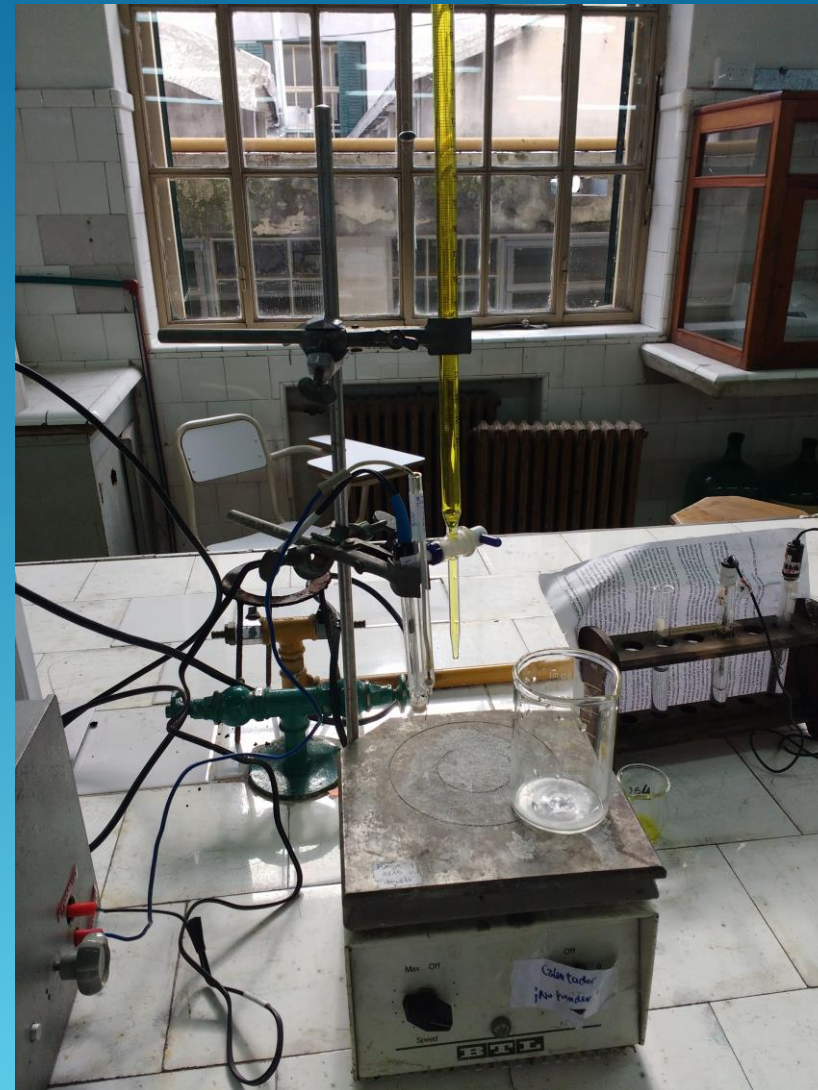
Titulación potenciométrica redox: titulación de Fe(II) con Ce(IV)

1) Armamos una celda con un electrodo indicador de Pt y un electrodo de referencia (de Ag/AgCl o calomel saturado), ambos conectados a los terminales de un voltímetro



Titulación potenciométrica redox: titulación de Fe(II) con Ce(IV)

1) Armamos una celda con un electrodo indicador de Pt y un electrodo de referencia (de Ag/AgCl o calomel saturado), ambos conectados a los terminales de un voltímetro



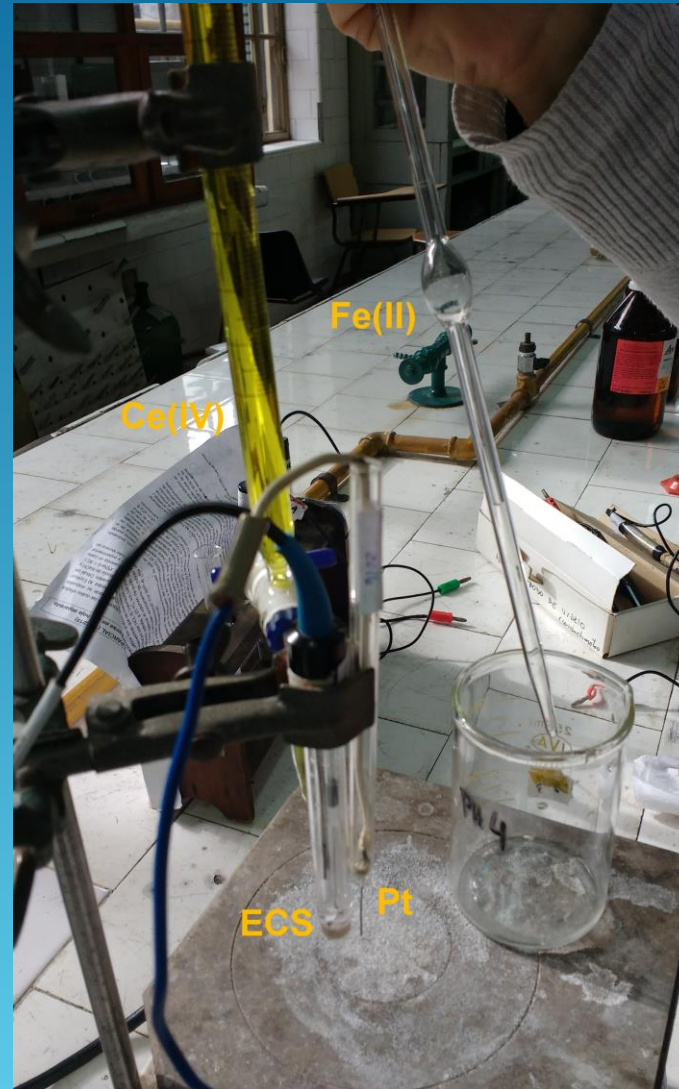
Titulación potenciométrica redox: titulación de Fe(II) con Ce(IV)

1) Armamos una celda con un electrodo indicador de Pt y un electrodo de referencia (de Ag/AgCl o calomel saturado), ambos conectados a los terminales de un voltímetro



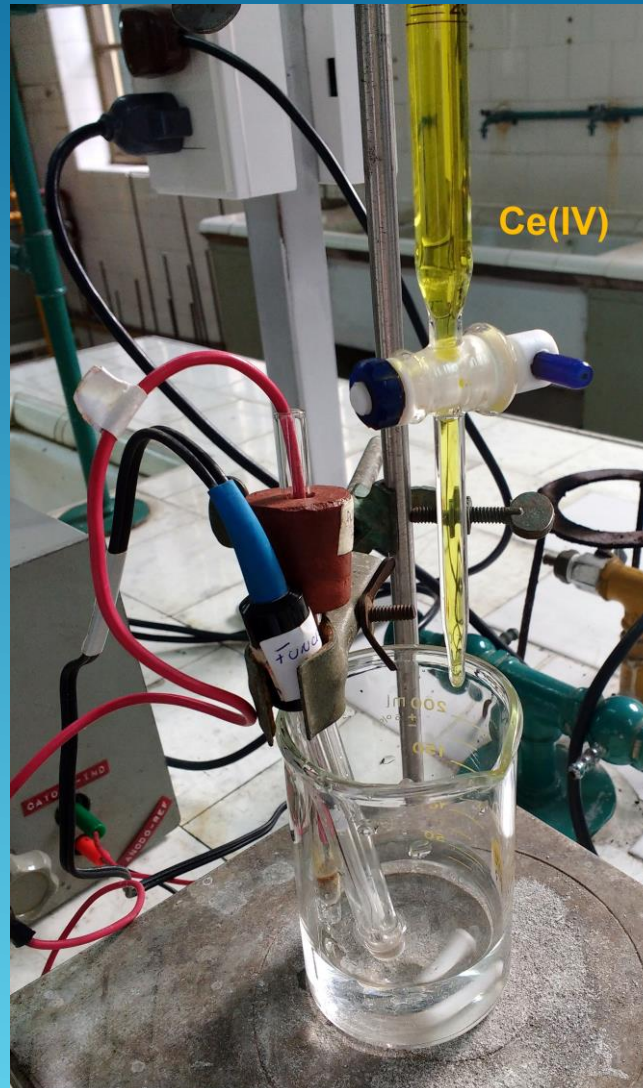
Titulación potenciométrica redox: titulación de Fe(II) con Ce(IV)

2) Medimos con **pipeta de doble aforo** el volumen correspondiente de muestra de Fe(II) (10 ml, en nuestro caso) y se coloca en un vaso de precipitados de 250 ml. Se adicionan 30 ml de H_2SO_4 1:4 y agua destilada en cantidad necesaria hasta cubrir los electrodos. Se agrega además un buzo magnético.



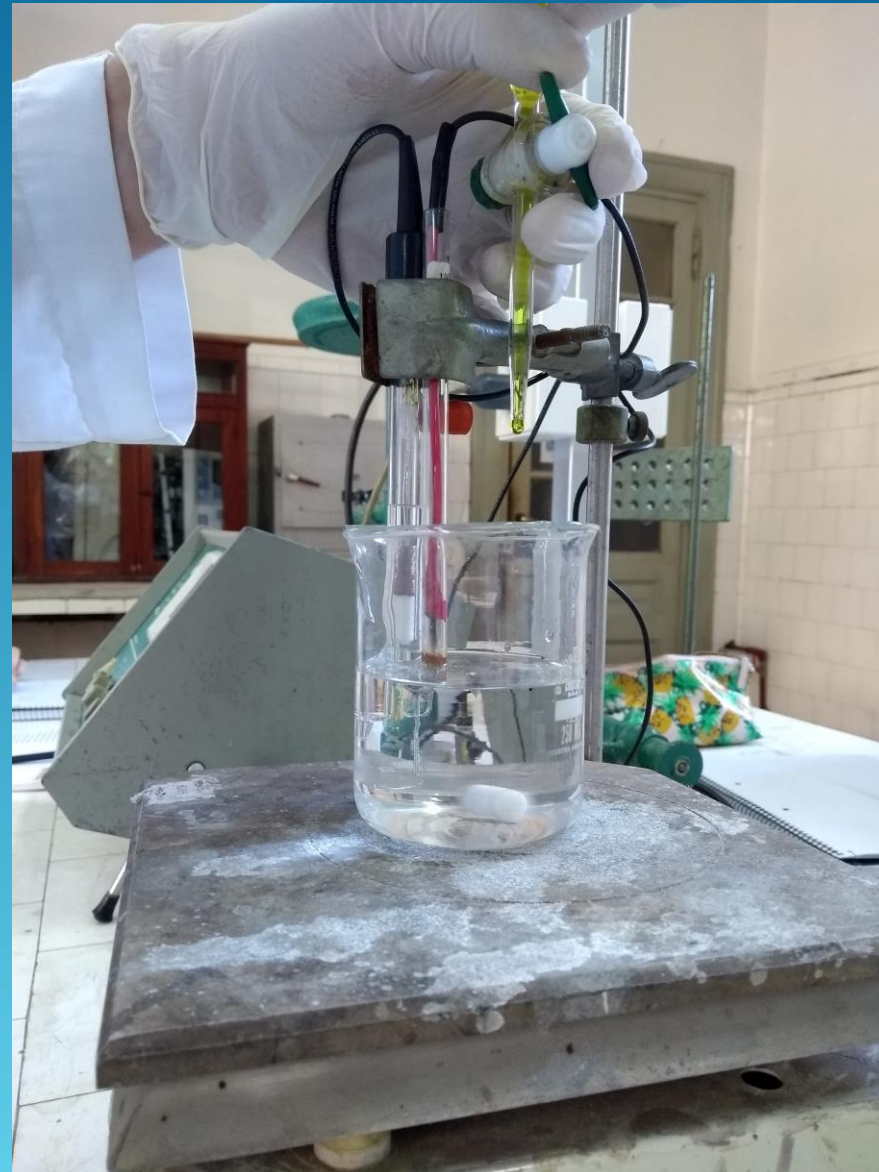
Titulación potenciométrica redox: titulación de Fe(II) con Ce(IV)

3) Valoramos desde bureta con una solución de Ce(IV) de título conocido, con agitación, midiendo el potencial de celda E_{celda} luego de cada agregado.



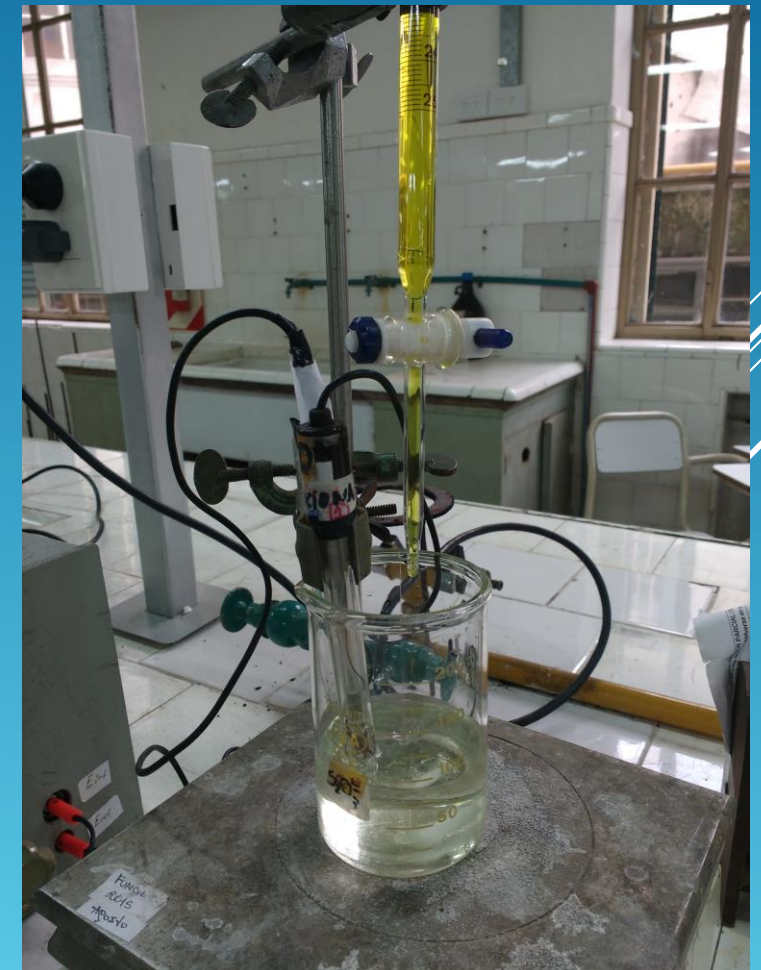
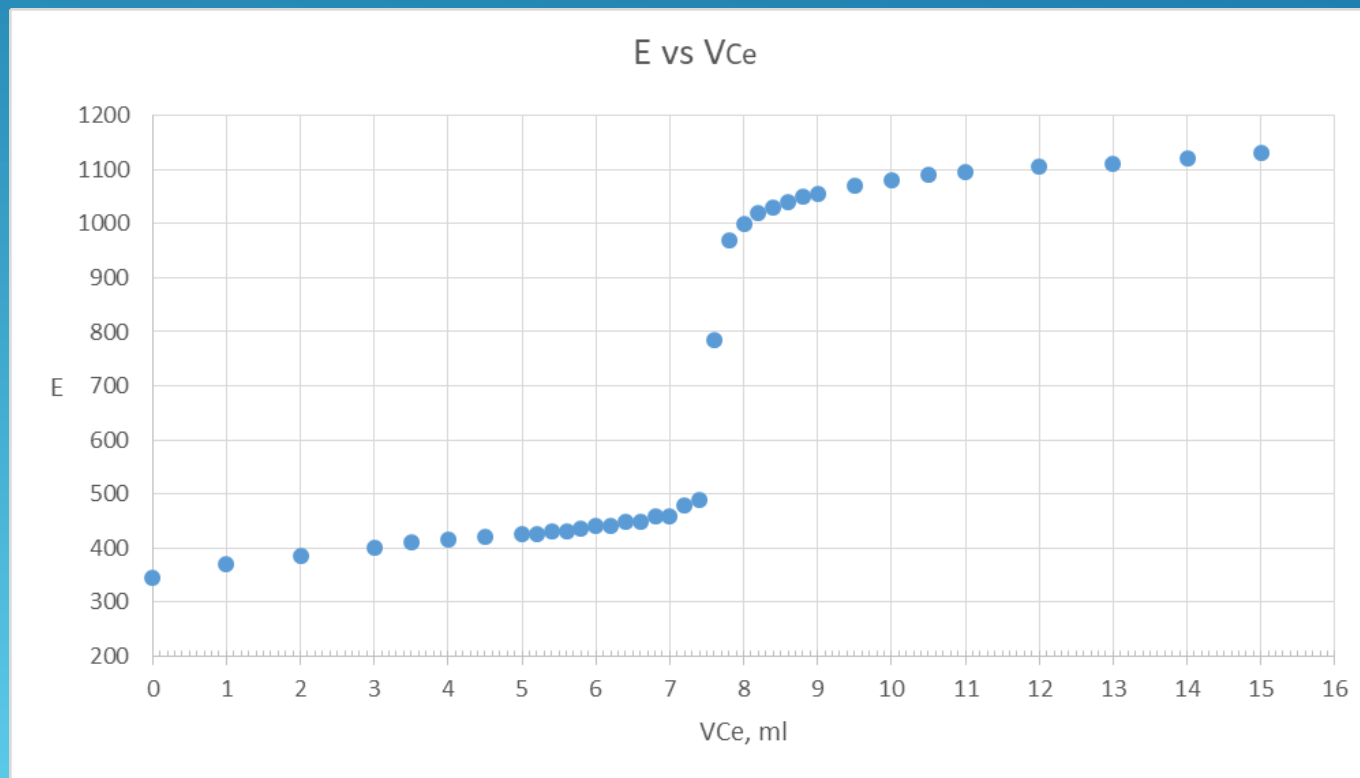
Titulación potenciométrica redox: titulación de Fe(II) con Ce(IV)

3) Valoramos desde bureta con una solución de Ce(IV) de título conocido, con agitación, midiendo el potencial de celda E_{celda} luego de cada agregado.



Titulación potenciométrica redox: titulación de Fe(II) con Ce(IV)

4) *En el punto de equivalencia tendremos un salto abrupto del potencial*



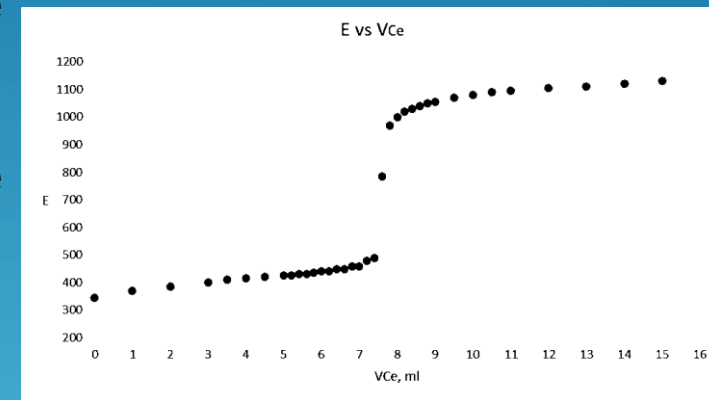
Titulación potenciométrica redox: titulación de Fe(II) con Ce(IV)

4) ***En el punto de equivalencia tendremos un salto abrupto del potencial.***

En la zona del salto de potencial, trataremos de obtener una mayor cantidad de puntos, de manera tal que los agregados serán de a 1 ml al comienzo, de a 0,5 ml un poco antes del salto, de a 0,2 ml en la zona del salto, de a 0,5 ml luego del salto y de a 1 ml hacia el final. Se continúa agregando valorante hasta, por lo menos, duplicar el volumen del punto de equivalencia.

¿Cómo sabemos dónde hacer los distintos agregados?

Para ello, se deben hacer dos titulaciones: Una rápida o exploratoria y una lenta o definitiva



Titulación potenciométrica redox: titulación de Fe(II) con Ce(IV)

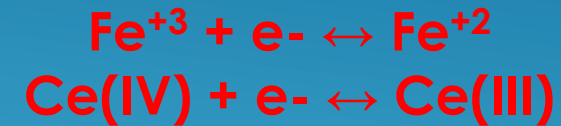
REACCIONES INVOLUCRADAS

Reacción de titulación:

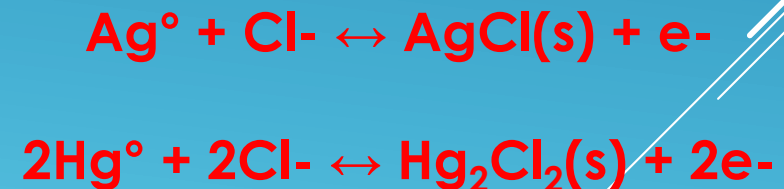


Reacciones en los electrodos:

Electrodo indicador, cátodo: Pt



Electrodo de referencia, ánodo: Ag/AgCl o calomel saturado



Como la corriente que circula es prácticamente nula, no hay consumo significativo de reactivos mediante las reacciones que tienen lugar en los electrodos.

Titulación potenciométrica redox: titulación de Fe(II) con Ce(IV)

POTENCIAL DEL ELECTRODO INDICADOR

El electrodo indicador de Pt va a tener un potencial que va a estar dado por el cociente entre las concentraciones de los dos estados de oxidación, o bien del hierro o bien del cerio:

$$E_{\text{ind}} = E^f_{\text{Fe}} - 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{+2}]}{[\text{Fe}^{+3}]}$$

$$E_{\text{ind}} = E^f_{\text{Ce}} - 0,059 \log \frac{[\text{Ce(III)}]}{[\text{Ce(IV)}]}$$

- En la expresión para E_{ind} usamos los potenciales formales E^f en vez de los potenciales estándar E°
- Además, por convención, vamos a trabajar siempre con las expresiones de potenciales de reducción
- El potencial E_{ind} va cambiando con el tiempo porque la reacción de titulación cambia las concentraciones de las especies involucradas.

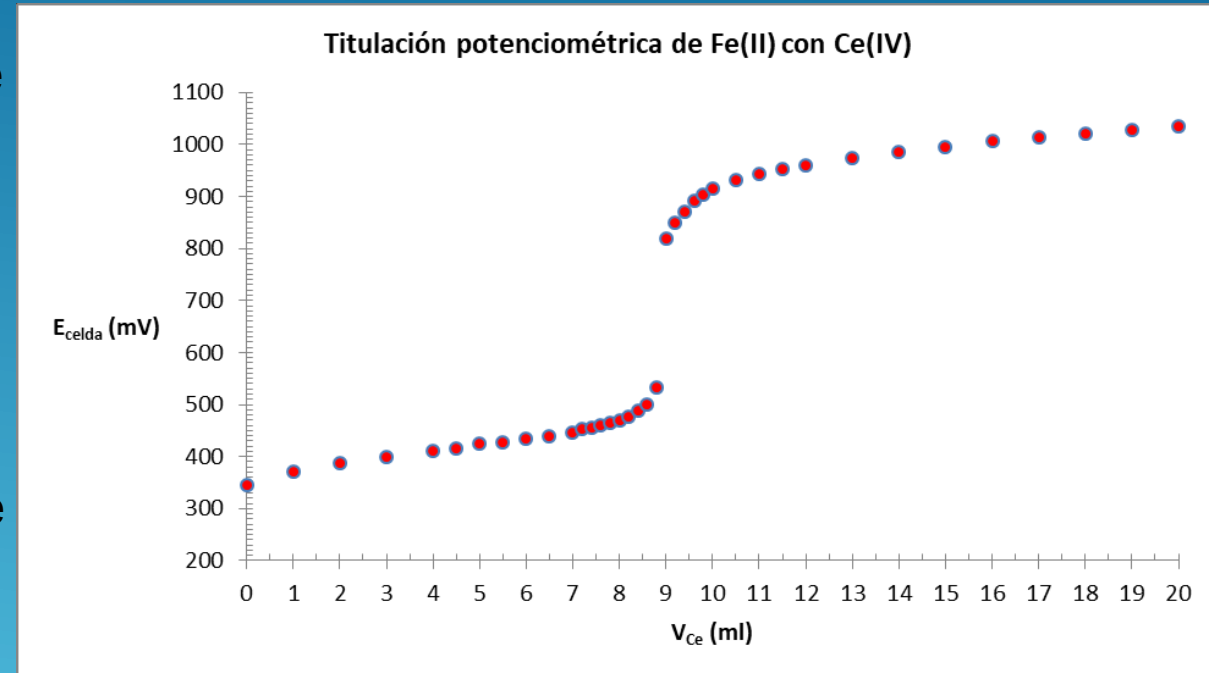
Titulación potenciométrica redox: titulación de Fe(II) con Ce(IV)

Cálculos:

Con los datos de diferencia de potencial vs volumen de reactivo titulante, vamos a determinar el volumen del punto final en forma gráfica y analítica.

Además vamos a calcular:

- la molaridad de la solución de hierro.
- los potenciales formales de reducción E^f para Fe y Ce
- la constante de equilibrio K_{eq} de la reacción.
- el potencial en el punto de equivalencia E_{pe} .



Ce (IV) 0,0303 M
10 ml Fe (II)
Ref Ag/AgCl

Titulación potenciométrica redox: titulación de Fe(II) con Ce(IV)

DETERMINACION DEL V_{pe}

Métodos gráficos

- (1) **Método directo**
(pH o E_{celda} versus volumen titulante)
- (2) **Método de la derivada primera**
- (3) **Método de la derivada segunda**

Método de las tangentes paralelas
Método de los círculos concéntricos

Método analítico

Titulación potenciométrica redox: titulación de Fe(II) con Ce(IV)

DETERMINACION DEL V_{pe}

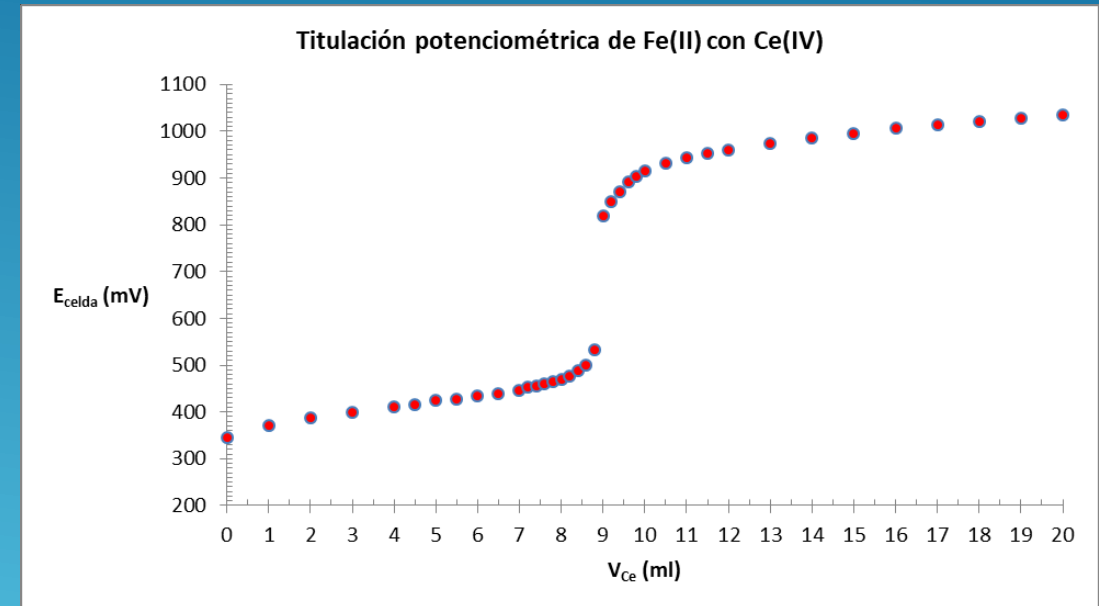
Métodos gráficos para hallar el punto de equivalencia

Método directo

Se representa la variable dependiente (pH o E_{celda}) en la ordenada versus la variable independiente (volumen añadido) en la abscisa.

Método de las tangentes paralelas

Método de los círculos concéntricos

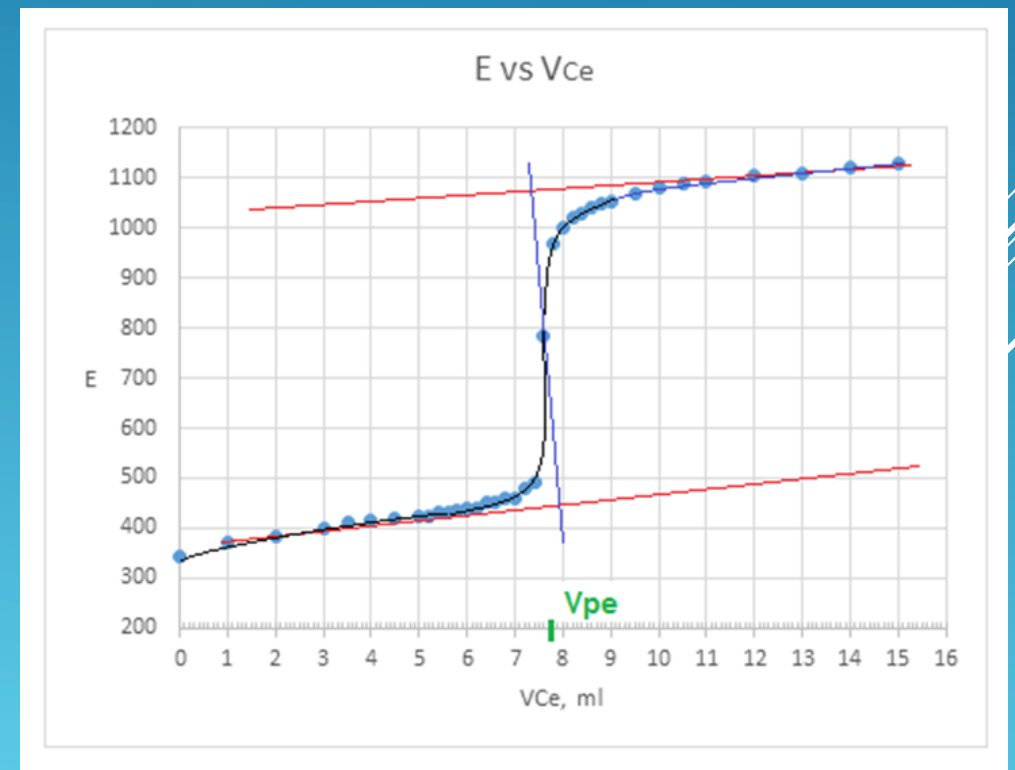
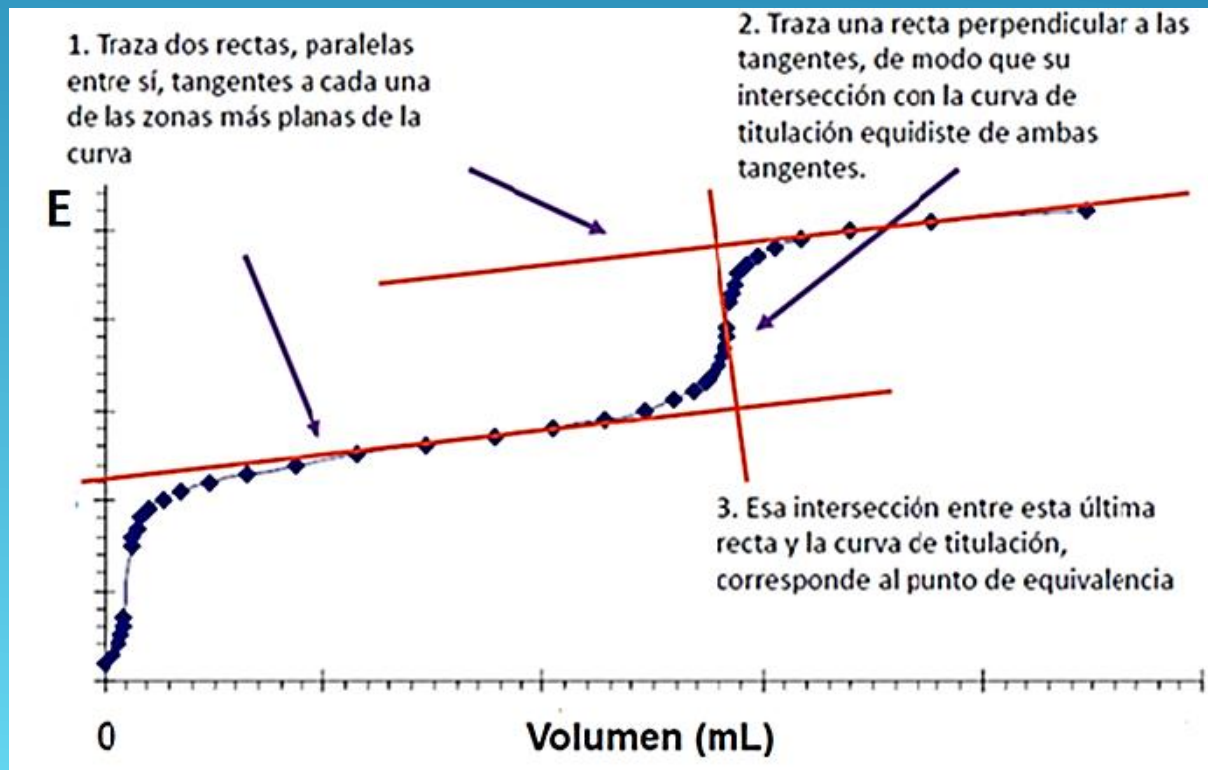


Titulación potenciométrica redox: titulación de Fe(II) con Ce(IV)

DETERMINACION DEL V_{pe}

Métodos gráficos para hallar el punto de equivalencia

Método de las tangentes paralelas

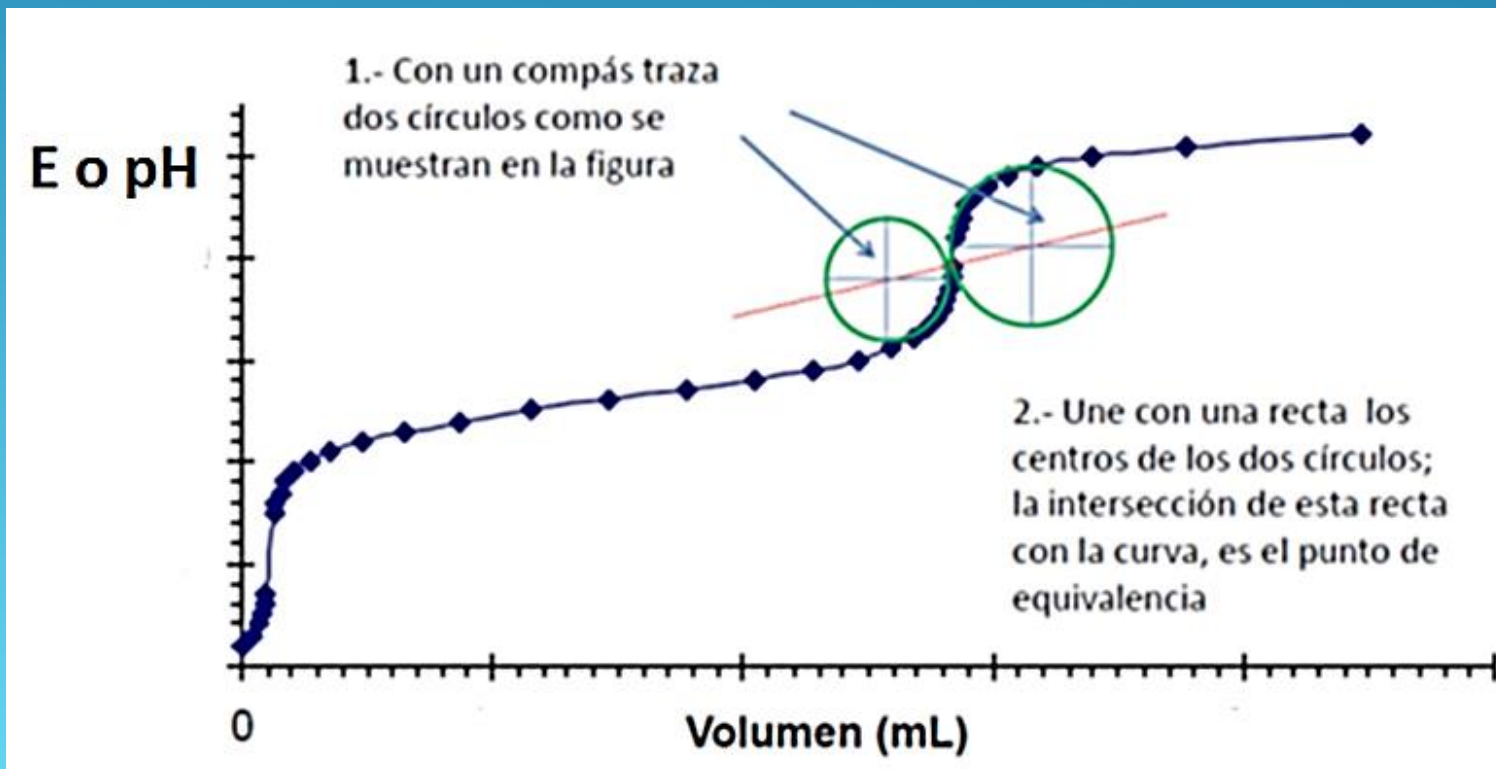


Titulación potenciométrica redox: titulación de Fe(II) con Ce(IV)

DETERMINACION DEL V_{pe}

Métodos gráficos para hallar el punto de equivalencia

Método de los círculos concéntricos



Titulación potenciométrica redox: titulación de Fe(II) con Ce(IV)

DETERMINACION DEL V_{pe}

Métodos gráficos para hallar el punto de equivalencia

Método de la derivada primera

Para calcular la derivada primera y el volumen medio, los datos registrados de potencial E_{celda} y volumen de titulante se procesan según las siguientes fórmulas:

Para simplificar los cálculos se toman ΔV de 1 ml en todos los casos. Es decir, si tenemos por ejemplo valores de E_{celda} para 7,0; 7,2; 7,4; 7,6; 7,8 y 8,0 ml, sólo tenemos en cuenta los valores de potencial para 7 y 8 ml.

Primera derivada:

$$\Delta E / \Delta V = \frac{E_i - E_{i-1}}{V_i - V_{i-1}} \quad \text{vs.} \quad \bar{V} = \frac{V_i + V_{i-1}}{2}$$

diferencia entre dos valores de E_{celda}

diferencia de volúmenes (1 ml)

volumen medio

Titulación potenciométrica redox: titulación de Fe(II) con Ce(IV)

DETERMINACION DEL V_{pe}

Métodos gráficos para hallar el punto de equivalencia

Método de la derivada primera

Ejemplo: 5 ml Fe⁺² aprox 0,069 N
titulados con Ce(IV) 0,0290 N

V Ce(IV) (ml)	E (mV)	V Ce(IV) (ml)	E (mV)
0	345	7,2	480
1	370	7,4	490
2	385	7,6	785
3	400	7,8	970
3,5	410	8	1000
4	415	8,2	1020
4,5	420	8,4	1030
5	425	8,6	1040
5,2	425	8,8	1050
5,4	430	9	1055
5,6	430	9,5	1070
5,8	435	10	1080
6	440	10,5	1090
6,2	440	11	1095
6,4	450	12	1105
6,6	450	13	1110
6,8	460	14	1120
7	460	15	1130

⟨V⟩ ml	ΔE/ΔV	⟨V⟩ ml	ΔE/ΔV
0,5	25	9,5	25
1,5	15	10,5	15
2,5	15	11,5	10
3,5	15	12,5	5
4,5	10	13,5	10
5,5	15	14,5	10
6,5	20	9,5	25
7,5	540	10,5	15
8,5	55		

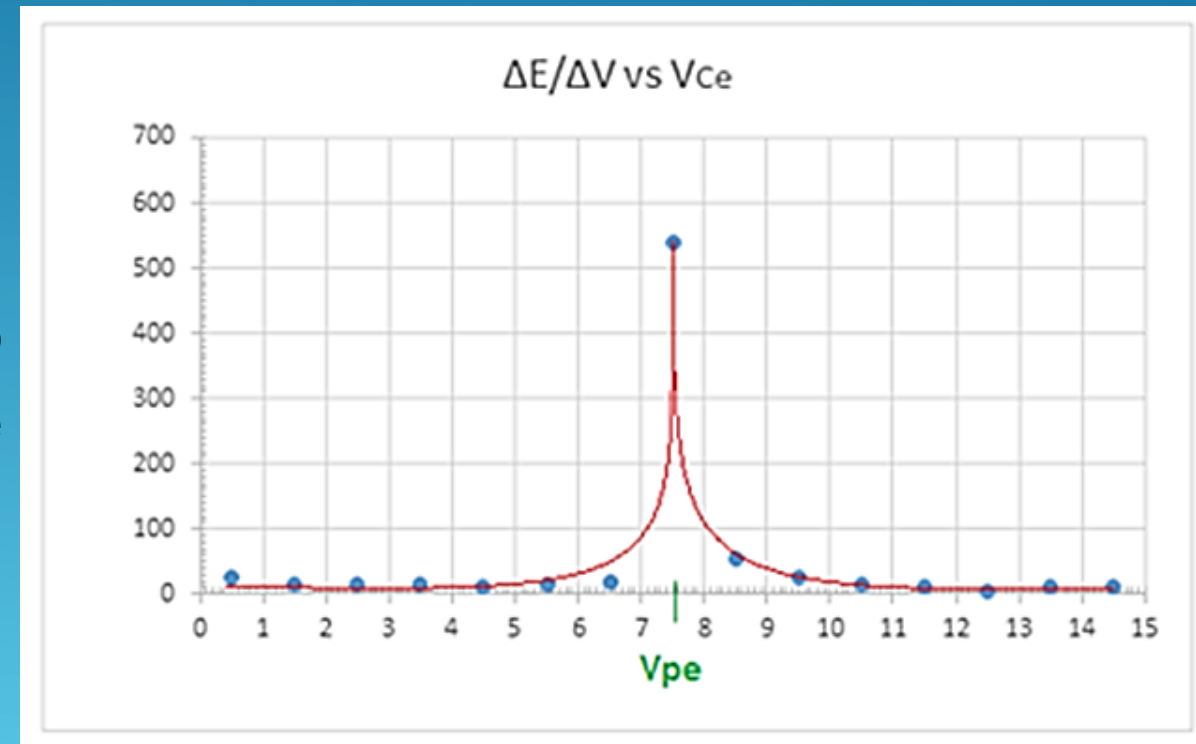
Titulación potenciométrica redox: titulación de Fe(II) con Ce(IV)

DETERMINACION DEL V_{pe}

Métodos gráficos para hallar el punto de equivalencia

Método de la derivada primera

Al graficar la derivada primera en función del volumen medio de titulante obtenemos una curva cuyo máximo corresponde al punto de inflexión (que como dijimos se considera como el punto de equivalencia, V_{pe}).



Titulación potenciométrica redox: titulación de Fe(II) con Ce(IV)

DETERMINACION DEL Vpe

Métodos gráficos para hallar el punto de equivalencia

Método de la derivada segunda

Para calcular la derivada segunda y el volumen "promedio promedio" recurrimos a los valores obtenidos de derivada primera y empleamos las siguientes fórmulas:

Segunda derivada:

$$\Delta^2 E / \Delta V^2 = \frac{\Delta(\frac{\Delta E}{\Delta V})}{\Delta \bar{V}} = \frac{(\frac{\Delta E}{\Delta V})_i - (\frac{\Delta E}{\Delta V})_{i-1}}{\bar{V}_i - \bar{V}_{i-1}} \quad \text{vs.} \quad \bar{\bar{V}} = \frac{\bar{V}_i + \bar{V}_{i-1}}{2}$$

diferencia entre dos valores de derivada primera consecutivos

diferencia de volúmenes promedio (1 ml)

volumen "promedio promedio"

Titulación potenciométrica redox: titulación de Fe(II) con Ce(IV)

DETERMINACION DEL V_{pe}

Métodos gráficos para hallar el punto de equivalencia

Método de la derivada segunda

Ejemplo: 5 ml Fe⁺² aprox 0,069 N
titulados con Ce(IV) 0,0290 N

V Ce(IV) (ml)	E (mV)	V Ce(IV) (ml)	E (mV)
0	345	7,2	480
1	370	7,4	490
2	385	7,6	785
3	400	7,8	970
3,5	410	8	1000
4	415	8,2	1020
4,5	420	8,4	1030
5	425	8,6	1040
5,2	425	8,8	1050
5,4	430	9	1055
5,6	430	9,5	1070
5,8	435	10	1080
6	440	10,5	1090
6,2	440	11	1095
6,4	450	12	1105
6,6	450	13	1110
6,8	460	14	1120
7	460	15	1130

⟨V⟩ ml	ΔE/ΔV	⟨V⟩ ml	ΔE/ΔV
0,5	25	9,5	25
1,5	15	10,5	15
2,5	15	11,5	10
3,5	15	12,5	5
4,5	10	13,5	10
5,5	15	14,5	10
6,5	20	9,5	25
7,5	540	10,5	15
8,5	55		

⟨⟨V⟩⟩ ml	Δ ² E/ΔV ²	⟨⟨V⟩⟩ ml	Δ ² E/ΔV ²
1	-10	8	-485
2	0	9	-30
3	0	10	-10
4	-5	11	-5
5	5	12	-5
6	5	13	5
7	520	14	0

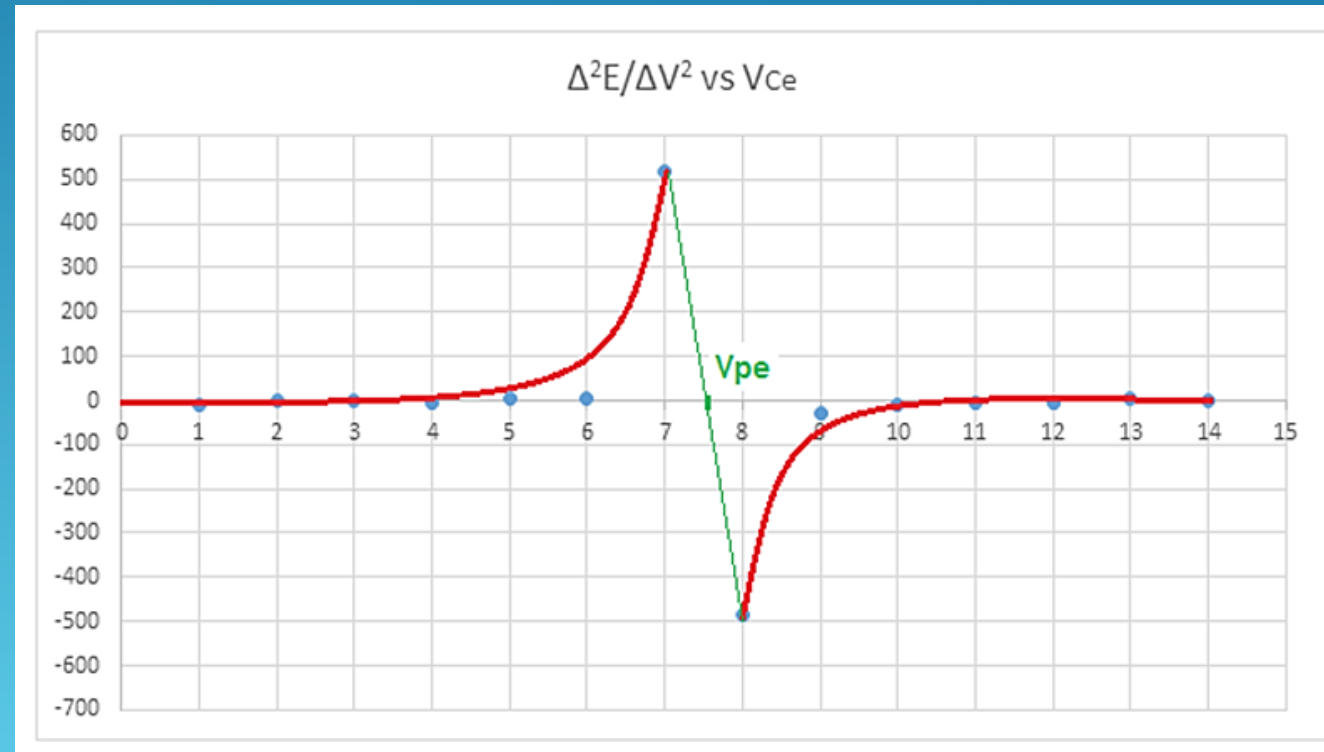
Titulación potenciométrica redox: titulación de Fe(II) con Ce(IV)

DETERMINACION DEL Vpe

Métodos gráficos para hallar el punto de equivalencia

Método de la derivada segunda

En el gráfico de la derivada segunda en función del volumen “promedio promedio” vemos que tenemos valores positivos antes del punto de equivalencia y negativos después. El punto en el que la segunda derivada se hace cero corresponde al punto de inflexión (esto es, Vpe).



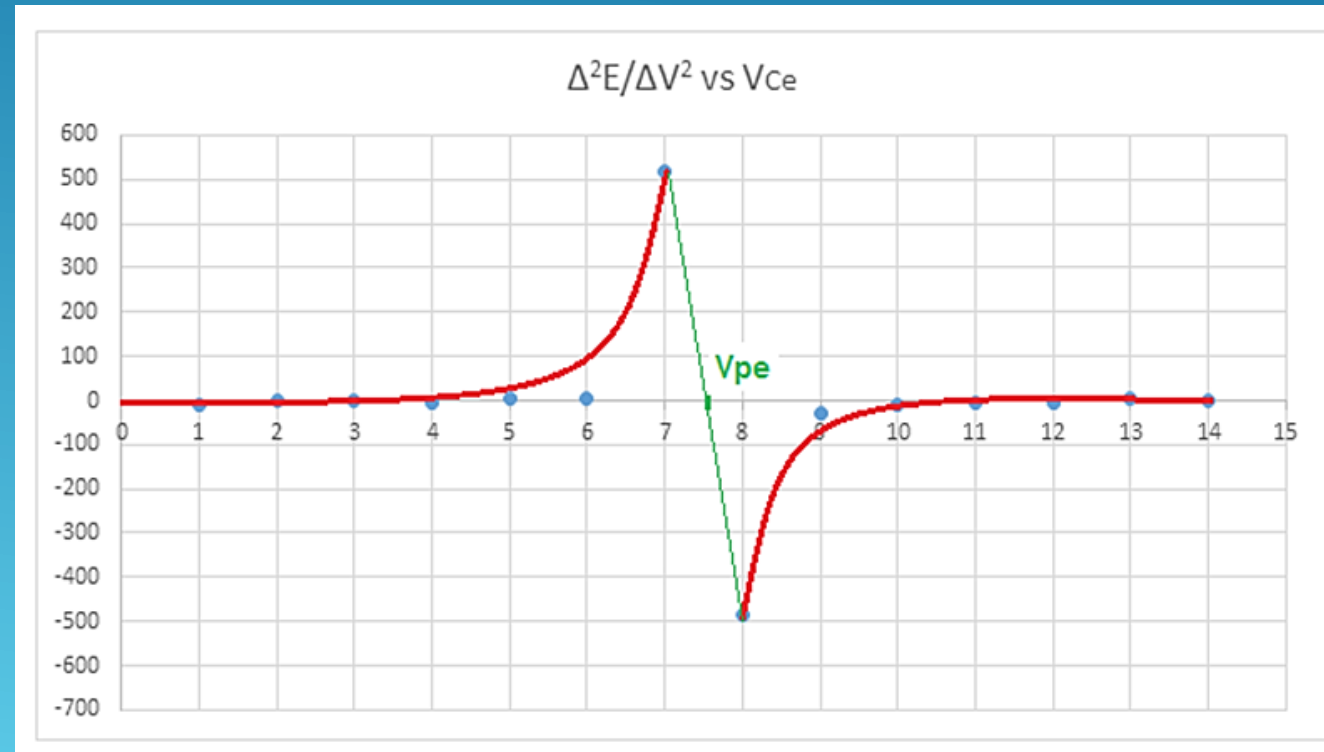
Titulación potenciométrica redox: titulación de Fe(II) con Ce(IV)

DETERMINACION DEL V_{pe}

Métodos gráficos para hallar el punto de equivalencia

Método de la derivada segunda

Para hallarlo trazamos una recta que conecta los puntos extremos de las ramas positiva y negativa: donde esa recta toca al eje de los volúmenes tenemos el V_{pe}. Este es el método más preciso para hallar gráficamente el punto de equivalencia.

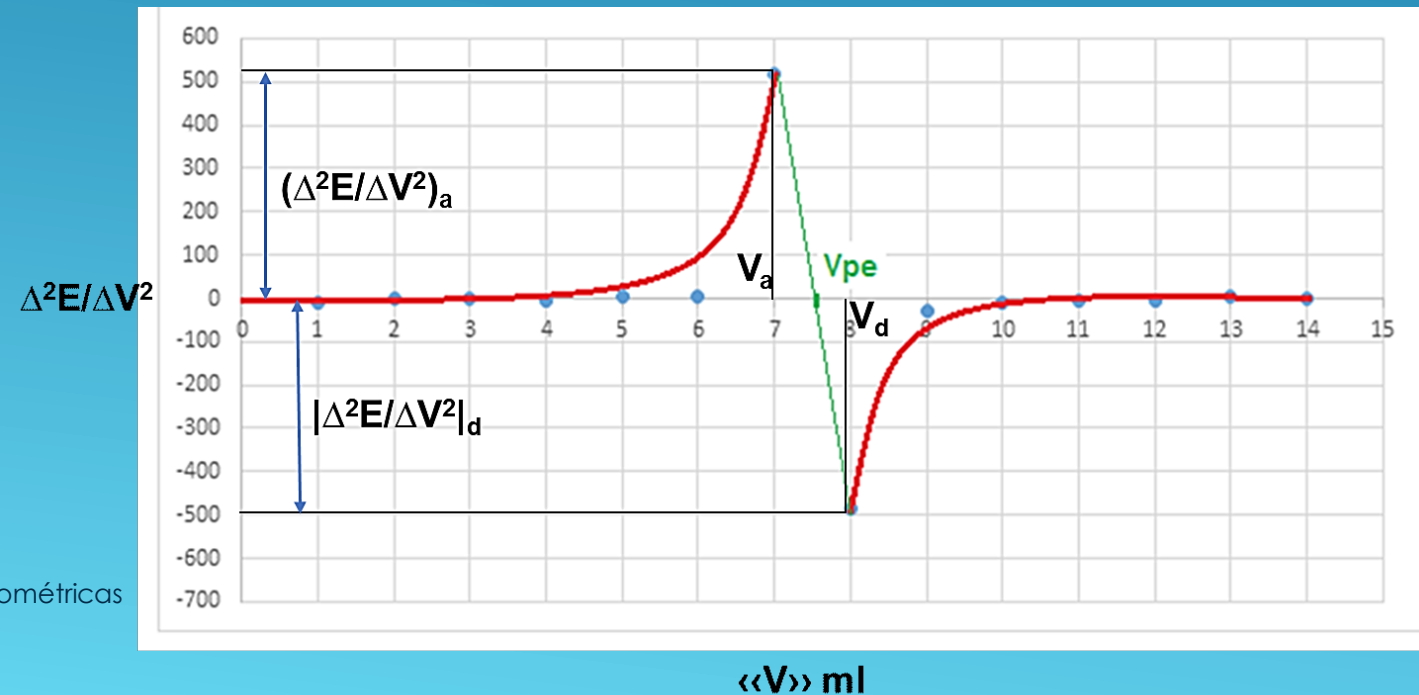


Titulación potenciométrica redox: titulación de Fe(II) con Ce(IV)

DETERMINACION DEL V_{pe}

Método analítico para hallar el punto de equivalencia

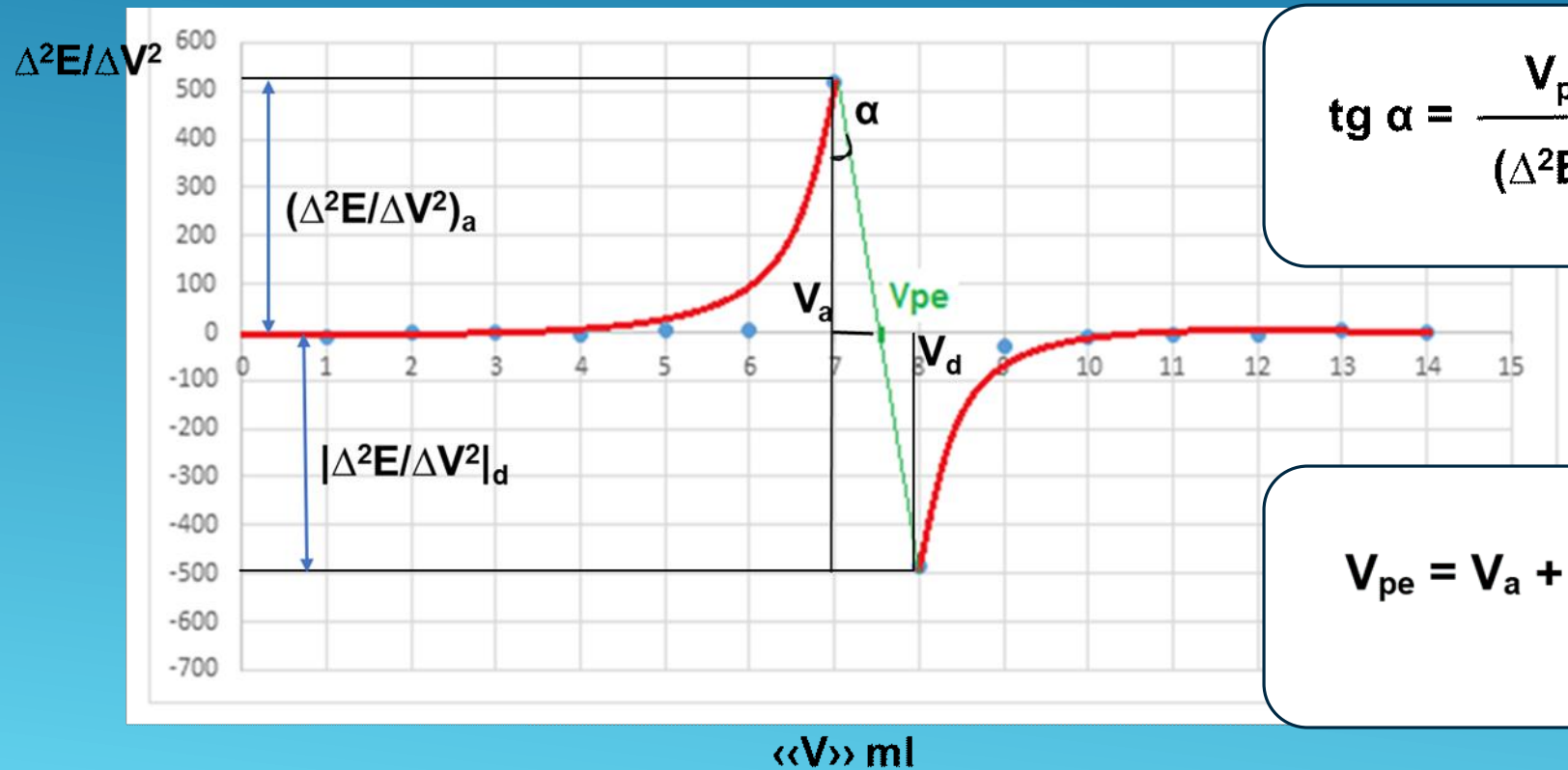
El método analítico es una técnica de interpolación, basada en la premisa de que los extremos de las curvas superiores e inferiores de la segunda derivada pueden unirse por una línea recta si los incrementos de volúmenes son suficientemente pequeños.



Titulación potenciométrica redox: titulación de Fe(II) con Ce(IV)

DETERMINACION DEL V_{pe}

Método analítico para hallar el punto de equivalencia



$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{V_{pe} - V_a}{(\Delta^2 E / \Delta V^2)_a} = \frac{V_d - V_a}{(\Delta^2 E / \Delta V^2)_a + |\Delta^2 E / \Delta V^2|_d}$$

$$V_{pe} = V_a + (V_d - V_a) \frac{(\Delta^2 E / \Delta V^2)_a}{(\Delta^2 E / \Delta V^2)_a + |\Delta^2 E / \Delta V^2|_d}$$

Titulación potenciométrica redox: titulación de Fe(II) con Ce(IV)

CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN DE Fe(II)

Una vez que hallamos el V_{pe} , podemos calcular la concentración conociendo el volumen de alícuota y la concentración de titulante



$$M_{\text{Fe}} = \frac{V_{\text{pe}} M_{\text{Ce}}}{V_{\text{Fe}}}$$

Titulación potenciométrica redox: titulación de Fe(II) con Ce(IV)

CÁLCULO DE LOS POTENCIALES FORMALES DE REDUCCIÓN E_{Fe}^f y E_{Ce}^f

Antes del punto de equivalencia, el potencial del electrodo indicador es conveniente calcularlo empleando el par redox $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$, ya que las concentraciones de ambas especies podemos calcularlas fácilmente.

$$E_{\text{ind},a} = E_{\text{Fe}}^f - 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{+2}]_a}{[\text{Fe}^{+3}]_a}$$

El potencial de celda, por lo tanto, vendrá dado por:

$$E_{\text{celda},a} = E_{\text{Fe}}^f - 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{+2}]_a}{[\text{Fe}^{+3}]_a} - E_{\text{ref}}$$

Titulación potenciométrica redox: titulación de Fe(II) con Ce(IV)

CÁLCULO DE LOS POTENCIALES FORMALES DE REDUCCIÓN E_{Fe}^f y E_{Ce}^f

Las concentraciones de Fe^{+2} y Fe^{+3} pueden expresarse como

$$[Fe^{+2}]_a = \frac{V_{Fe} M_{Fe} - V_a M_{Ce}}{V_t}$$

$$[Fe^{+3}]_a = \frac{V_a M_{Ce}}{V_t}$$

$$V_{Fe} M_{Fe} = V_{pe} M_{Ce}$$

$$[Fe^{+2}]_a = \frac{(V_{pe} - V_a) M_{Ce}}{V_t}$$

donde V_a es el volumen de Ce(IV) agregado para alcanzar el potencial $E_{celda,a}$, V_{Fe} es el volumen agregado de solución de Fe(II) y V_t el volumen total (suma de V_{Fe} , V_a , y los volúmenes adicionados de ácido sulfúrico y agua).

Titulación potenciométrica redox: titulación de Fe(II) con Ce(IV)

CÁLCULO DE LOS POTENCIALES FORMALES DE REDUCCIÓN E_{Fe}^f Y E_{Ce}^f

De esta manera el potencial de celda antes del punto de equivalencia será:

$$E_{\text{celda,a}} = E_{\text{Fe}}^f - 0,059 \log \frac{(V_{\text{pe}} - V_{\text{a}})}{V_{\text{a}}} - E_{\text{ref}}$$

Cuando el volumen de cerio agregado es la mitad del volumen del punto de equivalencia, esto es $V_{\text{a}} = V_{\text{pe}}/2$, se obtiene gráficamente de la curva el valor de potencial $E_{\text{celda}}(V_{\text{pe}}/2)$, que viene dado por:

$$E_{\text{celda}}(V_{\text{pe}}/2) = E_{\text{Fe}}^f - E_{\text{ref}}$$

De manera tal que podremos calcular el potencial formal del hierro:

$$E_{\text{Fe}}^f = E_{\text{celda}}(V_{\text{pe}}/2) + E_{\text{ref}}$$

Titulación potenciométrica redox: titulación de Fe(II) con Ce(IV)

CÁLCULO DE LOS POTENCIALES FORMALES DE REDUCCIÓN E_{Fe}^f y E_{Ce}^f

De la misma manera, después del punto de equivalencia, el potencial conviene escribirlo en función del par redox del Ce:

$$E_{\text{ind,d}} = E_{\text{Ce}}^f - 0,059 \log \frac{[\text{Ce(III)}]_d}{[\text{Ce(IV)}]_d}$$

El potencial de celda, por lo tanto, vendrá dado por:

$$E_{\text{celda,d}} = E_{\text{Ce}}^f - 0,059 \log \frac{[\text{Ce(III)}]_d}{[\text{Ce(IV)}]_d} - E_{\text{ref}}$$

Titulación potenciométrica redox: titulación de Fe(II) con Ce(IV)

CÁLCULO DE LOS POTENCIALES FORMALES DE REDUCCIÓN E_{Fe}^f y E_{Ce}^f

Las concentraciones de Ce(III) y Ce(IV) pueden expresarse como

$$[Ce(III)]_d = \frac{V_{Fe} M_{Fe}}{V_t} = \frac{V_{pe} M_{Ce}}{V_t}$$

$$[Ce(IV)]_d = \frac{V_d M_{Ce} - V_{Fe} M_{Fe}}{V_t} = \frac{(V_d - V_{pe}) M_{Ce}}{V_t}$$

donde V_d es el volumen agregado para alcanzar el potencial $E_{celda,d}$.

Titulación potenciométrica redox: titulación de Fe(II) con Ce(IV)

CÁLCULO DE LOS POTENCIALES FORMALES DE REDUCCIÓN E_{Fe}^f Y E_{Ce}^f

De esta manera el potencial de celda después del punto de equivalencia será:

$$E_{\text{celda,d}} = E_{\text{Ce}}^f - 0,059 \log \frac{V_{\text{pe}}}{(V_{\text{d}} - V_{\text{pe}})} - E_{\text{ref}}$$

Cuando el volumen de cerio agregado es el doble del volumen del punto de equivalencia, esto es $V_{\text{d}} = 2V_{\text{pe}}$, se obtiene gráficamente de la curva el valor de potencial $E_{\text{celda}}(2V_{\text{pe}})$, que viene dado por:

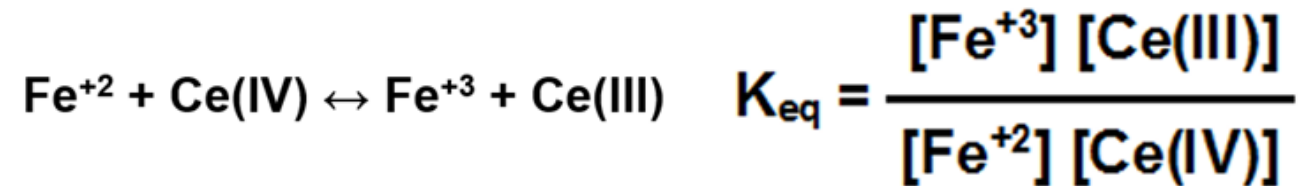
$$E_{\text{celda}}(2V_{\text{pe}}) = E_{\text{Ce}}^f - E_{\text{ref}}$$

De manera tal que podremos calcular el potencial formal del cerio:

$$E_{\text{Ce}}^f = E_{\text{celda}}(2V_{\text{pe}}) + E_{\text{ref}}$$

Titulación potenciométrica redox: titulación de Fe(II) con Ce(IV)

CÁLCULO DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO DE LA REACCIÓN



MÉTODO 1: Balance de Energía Libre con los potenciales formales calculados

MÉTODO 2: Gráficamente, tomando dos puntos de la curva experimental E vs V_{tit}

Titulación potenciométrica redox: titulación de Fe(II) con Ce(IV)

CÁLCULO DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO DE LA REACCIÓN

MÉTODO 1: Balance de Energía Libre con los potenciales formales calculados



$$\Delta G^\circ_1 = -FE^\text{f}_{\text{Ce}}$$



$$\Delta G^\circ_2 = +FE^\text{f}_{\text{Fe}}$$



$$\Delta G^\circ_3 = -RT \ln K_{\text{eq}}$$

$$\Delta G^\circ_3 = \Delta G^\circ_1 + \Delta G^\circ_2$$

$$RT \ln K_{\text{eq}} = FE^\text{f}_{\text{Ce}} - FE^\text{f}_{\text{Fe}}$$

$$0,059 \log K_{\text{eq}} = E^\text{f}_{\text{Ce}} - E^\text{f}_{\text{Fe}}$$



$$K_{\text{eq}} = 10^{\frac{E^\text{f}_{\text{Ce}} - E^\text{f}_{\text{Fe}}}{0,059}}$$

Titulación potenciométrica redox: titulación de Fe(II) con Ce(IV)

CÁLCULO DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO DE LA REACCIÓN

MÉTODO 2: Gráficamente, tomando dos puntos de la curva experimental E vs V_{tit}

Consideramos dos puntos de la curva, uno anterior y otro posterior al punto de equivalencia. Como antes, el potencial antes del punto de equivalencia lo expresamos en función del hierro

Pero ahora, el potencial después del punto de equivalencia también lo expresamos en función de hierro, y lo vinculamos con las concentraciones de las especies de cerio mediante K_{eq}

$$E_{\text{celda,a}} = E_{\text{Fe}}^f - 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{+2}]_a}{[\text{Fe}^{+3}]_a} - E_{\text{ref}}$$

$$E_{\text{celda,a}} = E_{\text{Fe}}^f - 0,059 \log \frac{(V_{\text{pe}} - V_a)}{V_a} - E_{\text{ref}}$$

$$E_{\text{celda,d}} = E_{\text{Fe}}^f - 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{+2}]_d}{[\text{Fe}^{+3}]_d} - E_{\text{ref}}$$

$$E_{\text{celda,d}} = E_{\text{Fe}}^f - 0,059 \log \frac{[\text{Ce(III)}]_d}{K_{\text{eq}} [\text{Ce(IV)}]_d} - E_{\text{ref}}$$

Titulación potenciométrica redox: titulación de Fe(II) con Ce(IV)

CÁLCULO DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO DE LA REACCIÓN

MÉTODO 2: Gráficamente, tomando dos puntos de la curva experimental E vs Vtit

Trabajando la expresión anterior

$$E_{\text{celda,d}} = E_{\text{Fe}}^f + 0,059 \log K_{\text{eq}} - 0,059 \log \frac{[\text{Ce(III)}]_d}{[\text{Ce(IV)}]_d} - E_{\text{ref}}$$

$$E_{\text{celda,d}} = E_{\text{Fe}}^f + 0,059 \log K_{\text{eq}} - 0,059 \log \frac{V_{\text{pe}}}{(V_d - V_{\text{pe}})} - E_{\text{ref}}$$

$$E_{\text{celda,d}} - E_{\text{celda,a}} = 0,059 \log K_{\text{eq}} - 0,059 \log \frac{V_{\text{pe}}}{(V_d - V_{\text{pe}})} + 0,059 \log \frac{(V_{\text{pe}} - V_a)}{V_a}$$

$$0,059 \log K_{\text{eq}} = (E_{\text{celda,d}} - E_{\text{celda,a}}) + 0,059 \log \frac{V_{\text{pe}}}{(V_d - V_{\text{pe}})} - 0,059 \log \frac{(V_{\text{pe}} - V_a)}{V_a}$$

Titulación potenciométrica redox: titulación de Fe(II) con Ce(IV)

CÁLCULO DEL POTENCIAL EN EL PUNTO DE EQUIVALENCIA

En el punto de equivalencia, podemos escribir el potencial de celda tanto en función del par redox del hierro como del par redox del cerio:

$$E_{pe} = E_{Fe}^f - 0,059 \log \frac{[Fe^{+2}]_{pe}}{[Fe^{+3}]_{pe}} - E_{ref}$$

$$E_{pe} = E_{Ce}^f - 0,059 \log \frac{[Ce(III)]_{pe}}{[Ce(IV)]_{pe}} - E_{ref}$$

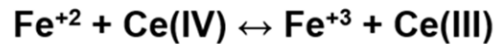
Sumando ambas
ecuaciones

$$2.E_{pe} = E_{Fe}^f + E_{Ce}^f - 0,059 \log \frac{[Fe^{+2}]_{pe} [Ce(III)]_{pe}}{[Fe^{+3}]_{pe} [Ce(IV)]_{pe}} - 2 E_{ref}$$

Titulación potenciométrica redox: titulación de Fe(II) con Ce(IV)

CÁLCULO DEL POTENCIAL EN EL PUNTO DE EQUIVALENCIA

En el punto de equivalencia, además, se cumple que:



$$\frac{[\text{Fe}^{+2}]_{pe}}{[\text{Fe}^{+3}]_{pe}} = \frac{[\text{Ce(IV)}]_{pe}}{[\text{Ce(III)}]_{pe}}$$

El término
logarítmico en la
expresión
anterior es nulo

Por lo tanto

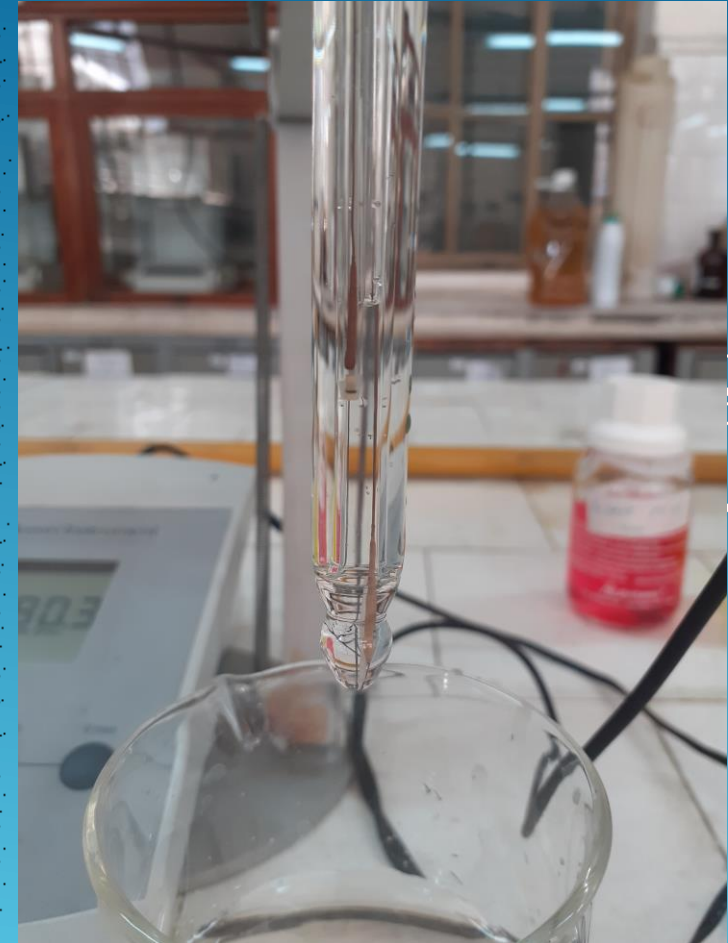
$$2E_{pe} = E_{Fe}^f + E_{Ce}^f - 2E_{ref}$$

$$E_{pe} = \frac{E_{Fe}^f + E_{Ce}^f}{2} - E_{ref}$$

Titulación potenciométrica ácido-base: Determinación de H_3PO_4 en bebida cola

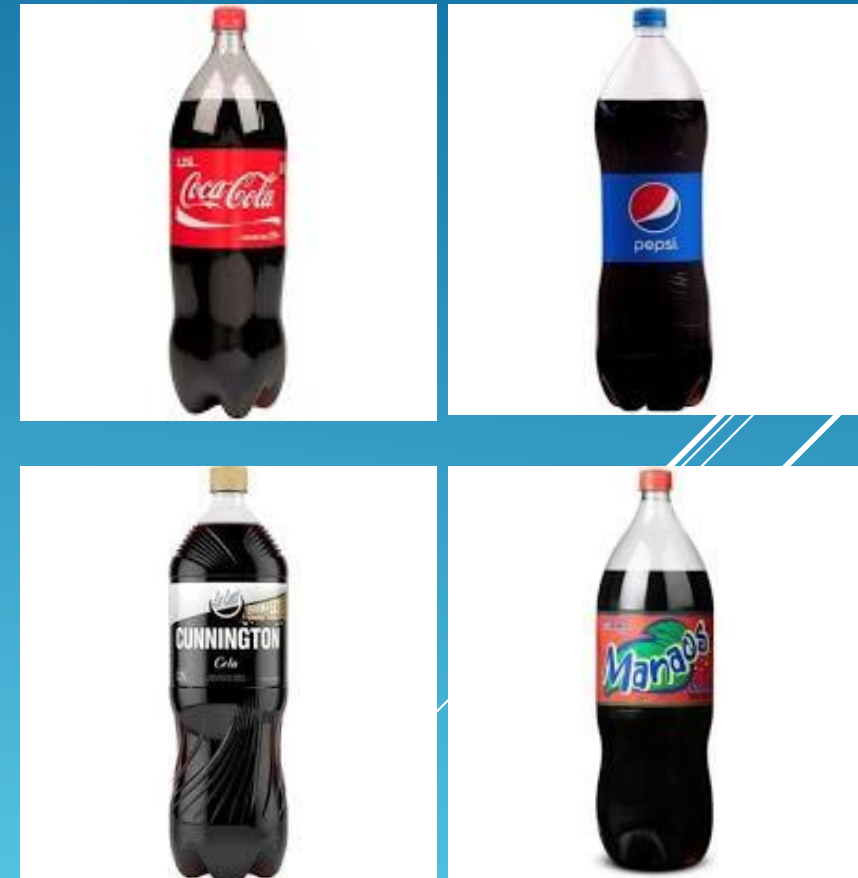
Procedimiento:

- 1) Se arma una celda constituida por el electrodo combinado de vidrio conectado a un pHmetro



Titulación potenciométrica ácido-base: Determinación de H_3PO_4 en bebida cola

El **ácido fosfórico** es un aditivo alimentario (denominado ACI 338 o E-338) que se agrega a las bebidas cola como regulador de acidez o acidulante. La determinación de este ácido en las bebidas cola no puede realizarse mediante una titulación ácido-base clásica utilizando un indicador visual, dado que el intenso color de la bebida enmascara cualquier cambio de color del indicador. Por eso se recurre a una titulación potenciométrica, utilizando un electrodo combinado de vidrio conectado a un pHmetro.



Titulación potenciométrica ácido-base: Determinación de H_3PO_4 en bebida cola

Procedimiento:

- 2) Se toman con pipeta de doble aforo 20,00 ml de bebida cola descarbonatada y se colocan en un vaso de precipitados. Se sumerge el electrodo de vidrio y se agrega agua destilada hasta que todo el bulbo del electrodo quede cubierto. Se coloca también en el vaso un bazo magnético.



Titulación potenciométrica ácido-base: Determinación de H_3PO_4 en bebida cola

Procedimiento:

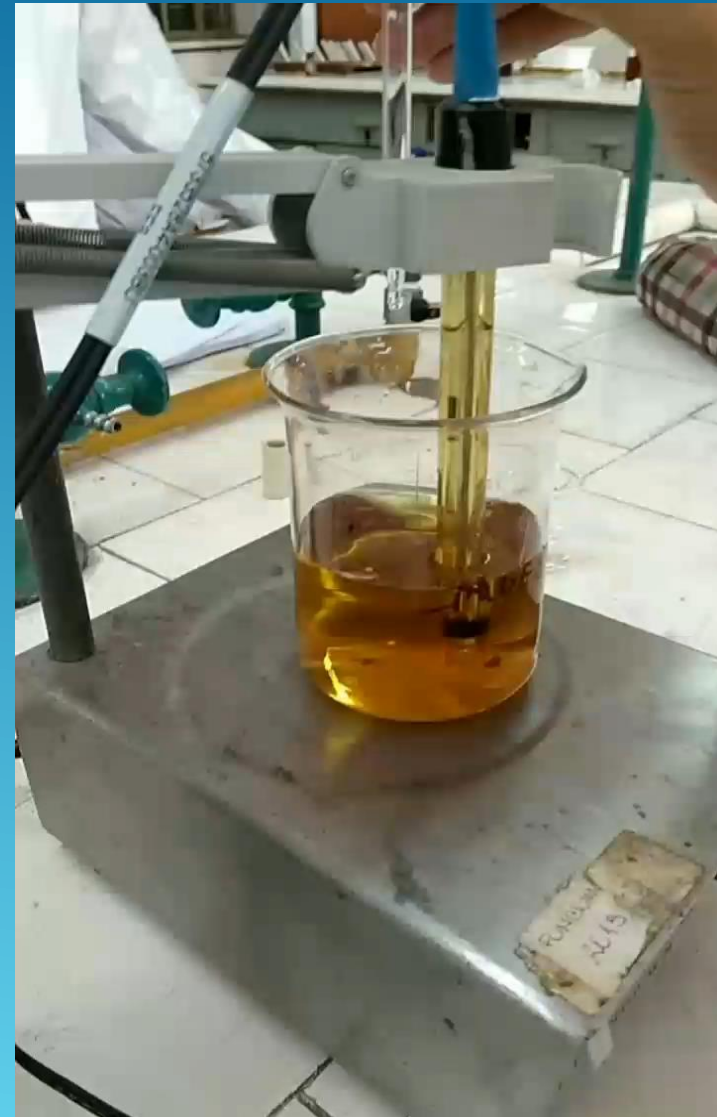
- 2) Se toman con pipeta de doble aforo 20,00 ml de bebida cola descarbonatada y se colocan en un vaso de precipitados. Se sumerge el electrodo de vidrio y se agrega agua destilada hasta que todo el bulbo del electrodo quede cubierto. Se coloca también en el vaso un buzo magnético.



Titulación potenciométrica ácido-base: Determinación de H_3PO_4 en bebida cola

Procedimiento:

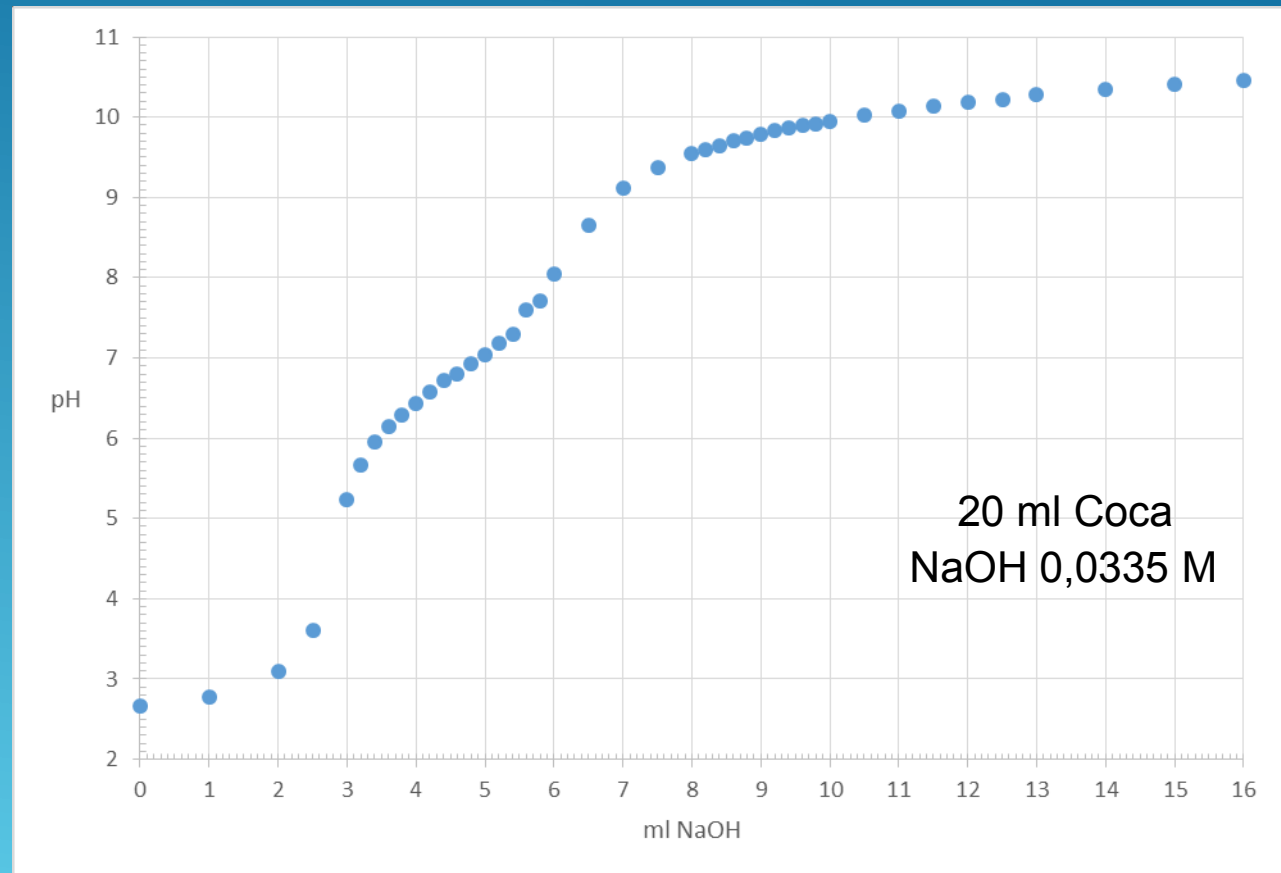
- 3) Se valora desde bureta con una solución de NaOH de título conocido (recordar anotar su N), con agitación, midiendo el pH luego de cada agregado (en este caso se obtienen resultados satisfactorios realizando agregados de 0,5 ml durante toda la titulación).



Titulación potenciométrica ácido-base: Determinación de H_3PO_4 en bebida cola

Procedimiento:

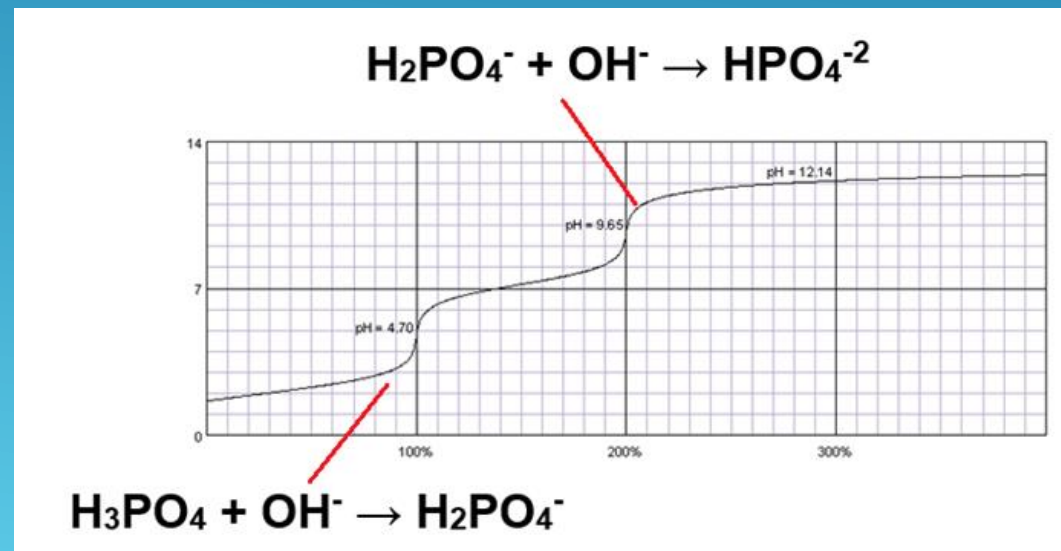
4) Se construye así la curva de valoración pH vs volumen de NaOH.



Titulación potenciométrica ácido-base: Determinación de H_3PO_4 en bebida cola

Reacción de titulación:

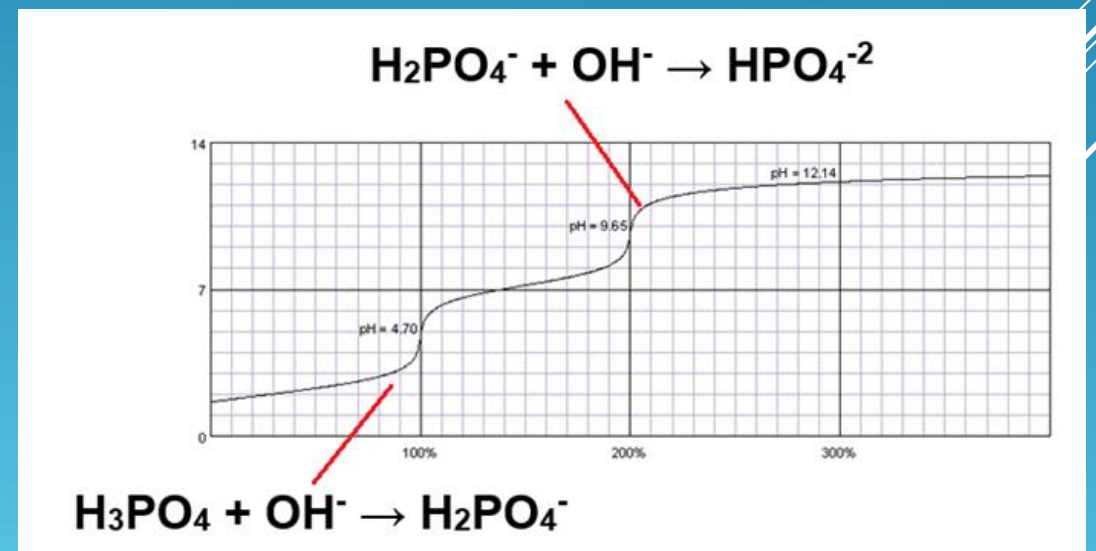
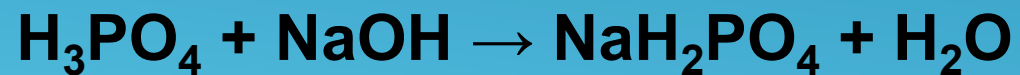
El ácido fosfórico H_3PO_4 es relativamente débil, con $\text{pK}_{a1}=2.15$, $\text{pK}_{a2}=7.20$ and $\text{pK}_{a3}=12.35$. La tercera constante de disociación es demasiado pequeña, por lo que la curva de titulación contiene solo dos puntos de inflexión:



Titulación potenciométrica ácido-base: Determinación de H_3PO_4 en bebida cola

Reacción de titulación:

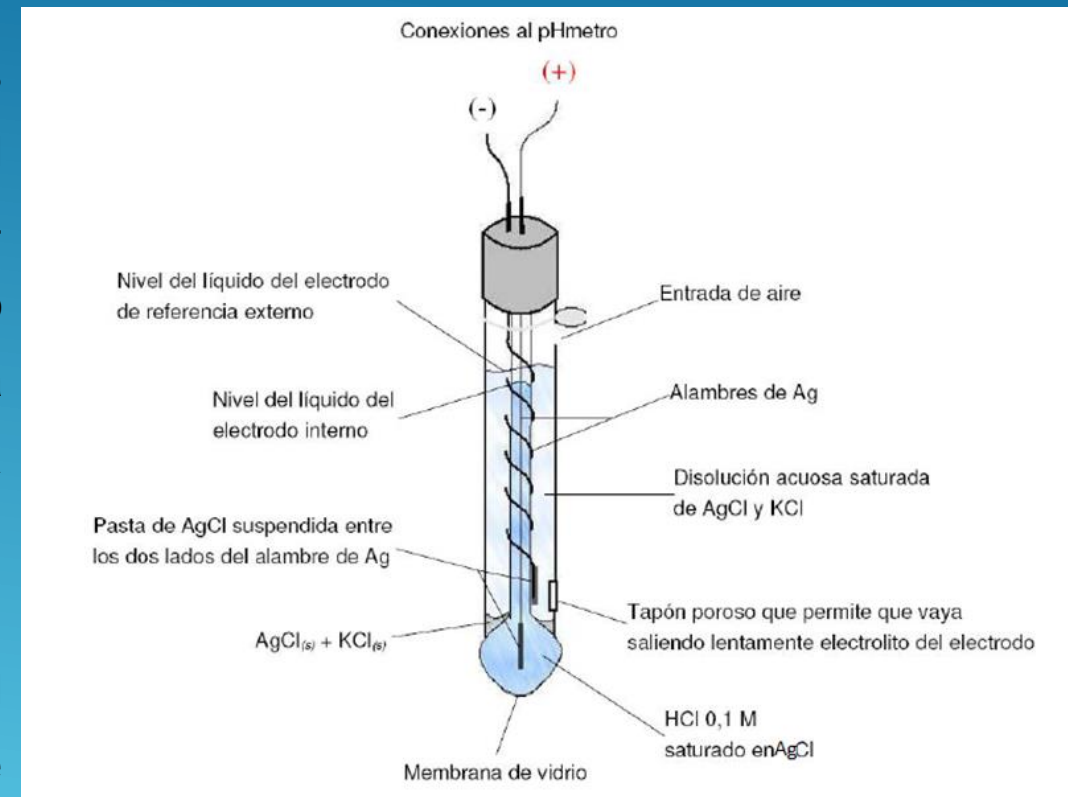
El segundo punto final no resulta tan nítido como el primero, por lo que elegimos el primer salto y los cálculos correspondientes se harán considerándolo un ácido monoprótico:



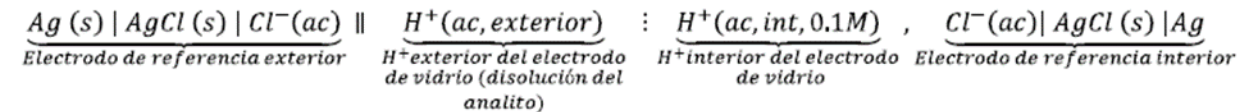
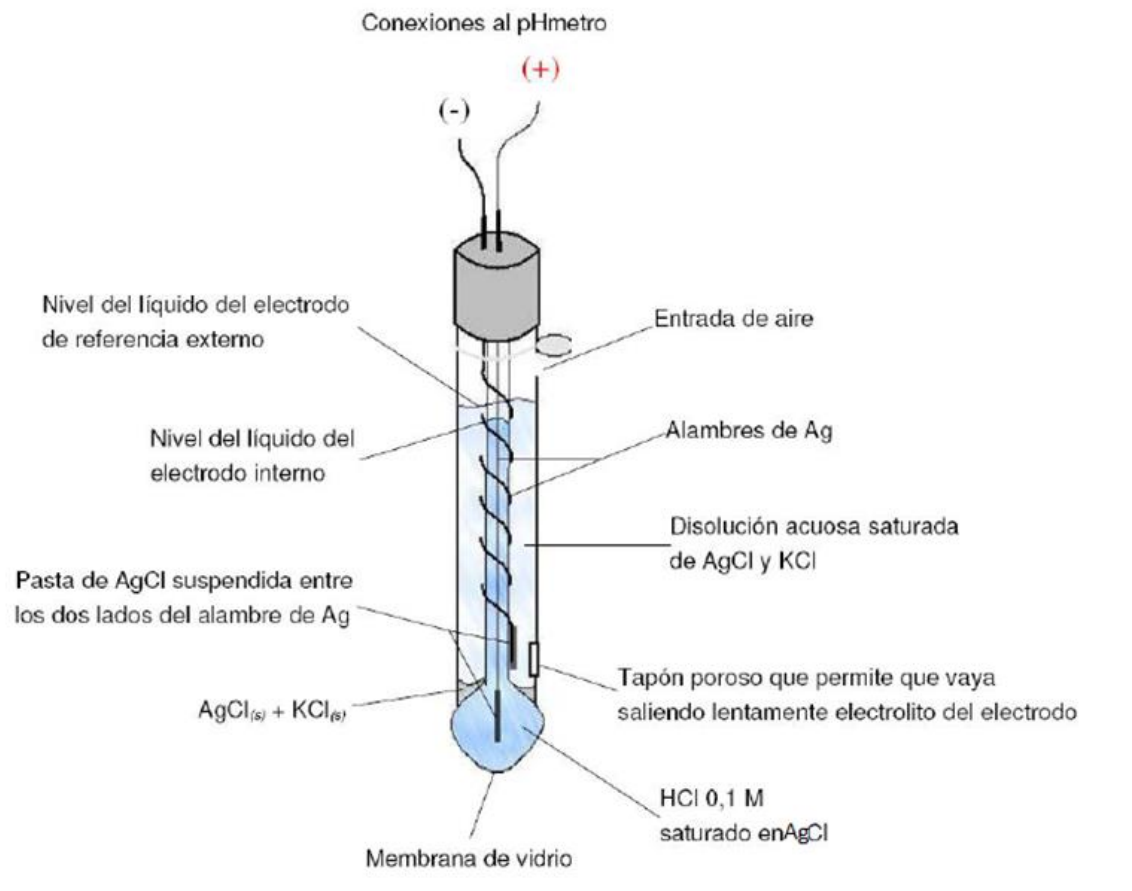
Titulación potenciométrica ácido-base: Determinación de H_3PO_4 en bebida cola

Electrodo combinado de vidrio:

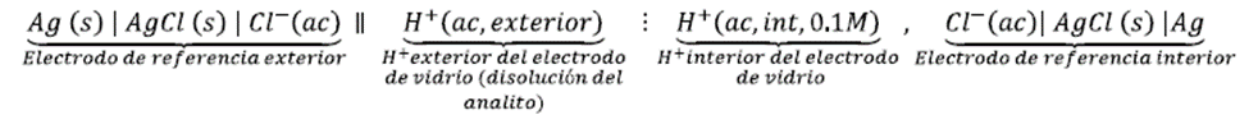
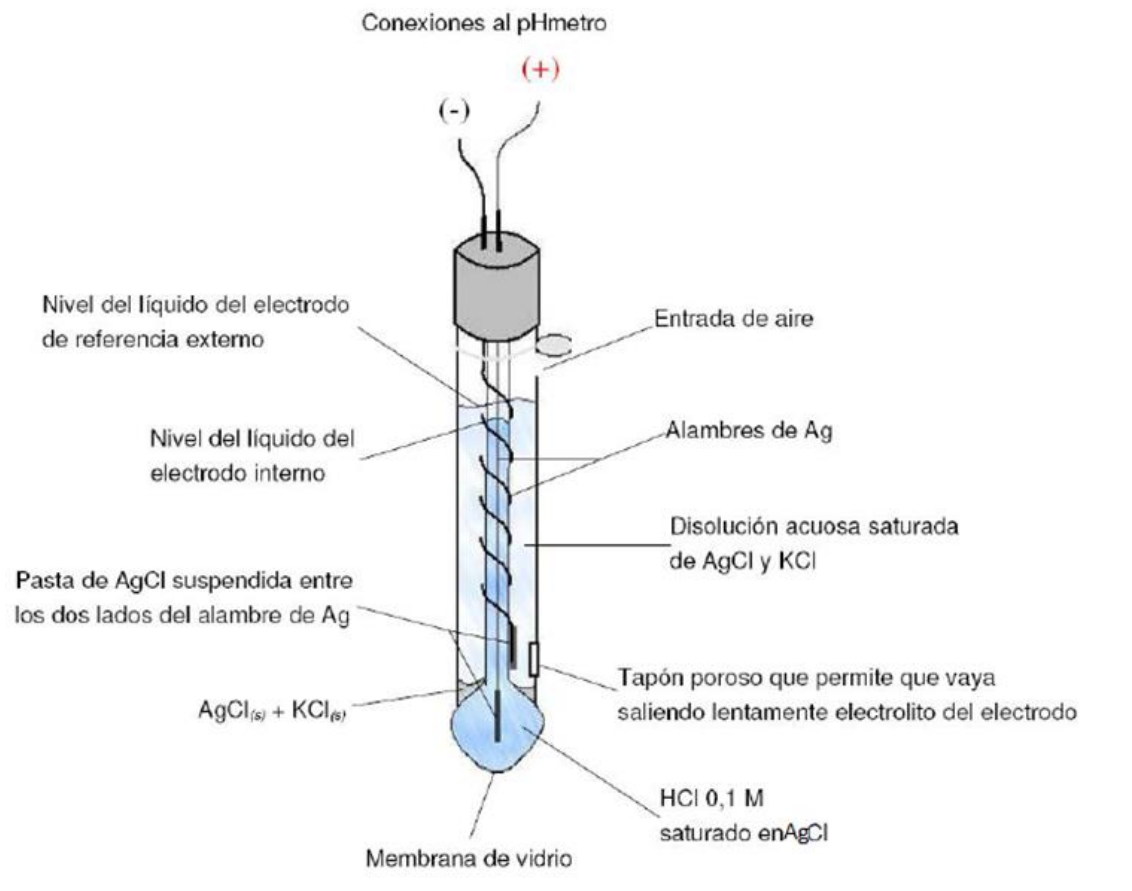
El electrodo de vidrio usado para medir el pH es el ejemplo más corriente de un electrodo selectivo de iones. La parte sensible del electrodo es un bulbo de paredes finas soplado en un vidrio especial - sensible a H^+ - que está soldado en el extremo de un tubo de vidrio ordinario. En el centro del tubo está el **electrodo de referencia interno**, que consiste en un electrodo de Ag-AgCl recto que está sumergido en un pequeño volumen de HCl 0,1 M saturado con AgCl. El **electrodo de referencia externo** es un electrodo de Ag-AgCl en forma de espiral, sumergido en una solución acuosa saturada de AgCl y KCl. Los dos electrodos forman una celda galvánica (o pila) que se emplea para las mediciones prácticas de pH.



Titulación potenciométrica ácido-base: Determinación de H_3PO_4 en bebida cola



Titulación potenciométrica ácido-base: Determinación de H_3PO_4 en bebida cola



Titulación potenciométrica ácido-base: Determinación de H_3PO_4 en bebida cola

RELACIÓN POTENCIAL-pH: CALIBRACIÓN DEL ELECTRODO DE VIDRIO

De acuerdo con la ecuación de Nikolsky, la respuesta de un electrodo de vidrio viene dada por la ecuación

$$E_{\text{ind}} = K + \beta \cdot 0,059 \log [\text{H}^+]$$

O bien

$$E_{\text{ind}} = K - \beta \cdot 0,059 \text{ pH}$$

donde K incluye al llamado potencial de asimetría, que surge de la asimetría entre las dos caras de la membrana: una de las caras se puede desgastar más que la otra, o puede estar más hidratada que la otra, o bien puede haber diferencias de tensión creadas durante la fabricación. β es la eficiencia electromotriz, y posee un valor cercano a 1. Depende del vidrio y de cada electrodo en particular.

Titulación potenciométrica ácido-base: Determinación de H_3PO_4 en bebida cola

Al combinar el electrodo de vidrio con un electrodo de referencia se obtiene una pila, cuyo potencial vendrá dado por:

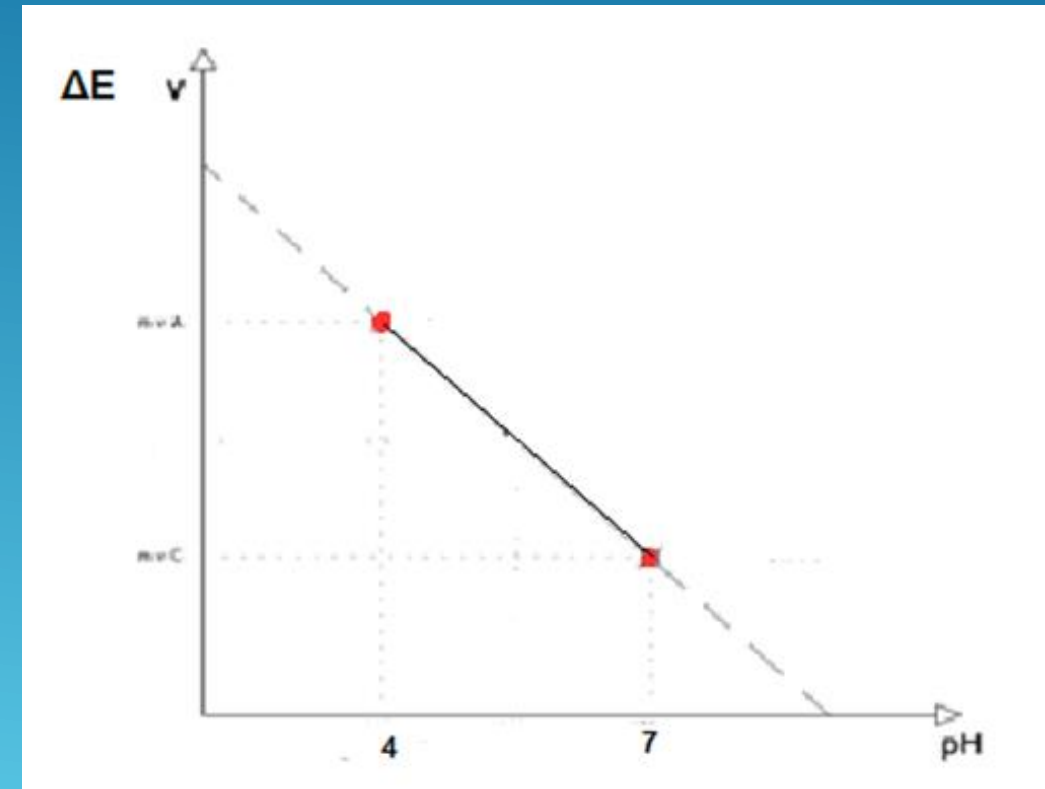
$$E_{\text{celda}} = K - \beta \cdot 0,059 \text{ pH} - E_{\text{ref}}$$

O bien

$$E_{\text{celda}} = K' - \beta \cdot 0,059 \text{ pH}$$

De manera tal que al representar el potencial de celda en función del pH se obtiene una recta de pendiente negativa. Para poder obtener experimentalmente esta recta necesitamos al menos dos puntos potencial – pH. Esto se logra mediante el empleo de dos soluciones calibradoras de pH conocido, que se pueden preparar a partir de una combinación de sales o bien se pueden obtener comercialmente.

Titulación potenciométrica ácido-base: Determinación de H_3PO_4 en bebida cola



Titulación potenciométrica ácido-base: Determinación de H_3PO_4 en bebida cola

Podemos ver la calibración del electrodo de vidrio en este link

<https://www.youtube.com/watch?v=h17adn4fyKY&list=UUjf8Sa5esOBEiuMygq9miwg>

Titulación potenciométrica ácido-base: Determinación de H_3PO_4 en bebida cola

DETERMINACION DEL V_{pe}

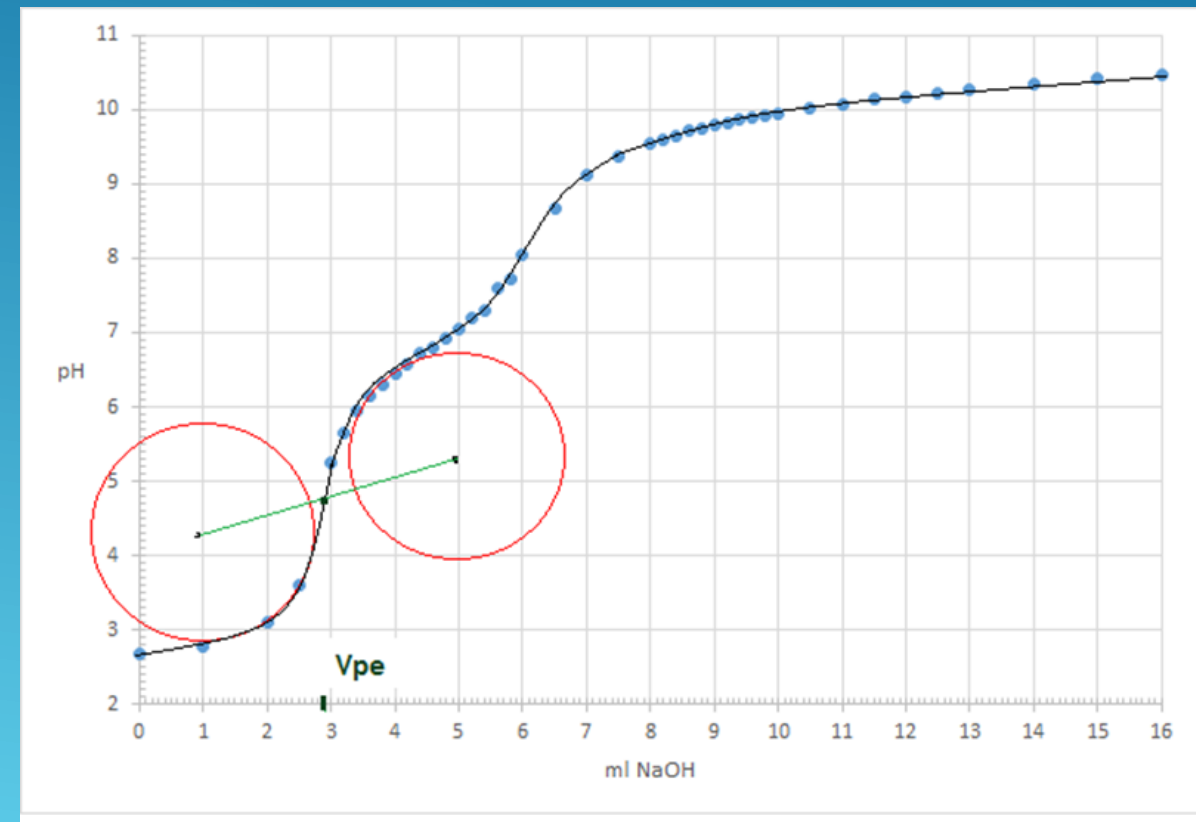
Métodos gráficos para hallar el punto de equivalencia

Método directo

Se representa la variable dependiente (pH o Ecelda) en la ordenada versus la variable independiente (volumen añadido) en la abscisa.

Método de las tangentes paralelas

Método de los círculos concéntricos



Titulación potenciométrica ácido-base: Determinación de H_3PO_4 en bebida cola

CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN DE H_3PO_4

En la titulación del ácido fosfórico en bebida cola con NaOH vamos a tener en cuenta el primer punto de equivalencia, por lo que es una reacción 1:1



De manera tal que

$$V_{\text{Coca}} M_{\text{H}_3\text{PO}_4} = V_{\text{pe}} M_{\text{NaOH}}$$

$$M_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{V_{\text{pe}} M_{\text{NaOH}}}{V_{\text{Coca}}}$$

Teniendo en cuenta el peso molecular del ácido fosfórico (98 g/mol) calculamos su %p/v en la bebida cola (esto es, gramos en 100 ml de bebida).

Titulación potenciométrica ácido-base: Determinación de H_3PO_4 en bebida cola

VIDEOS

Titulación potenciométrica de ácido fosfórico en bebida cola con NaOH -Parte I

https://www.youtube.com/watch?v=MH-IQa4g_ds&feature=youtu.be

Titulación potenciométrica de ácido fosfórico en bebida cola con NaOH -Parte II

<https://www.youtube.com/watch?v=GGTxeRn1xr0&feature=youtu.be>

Titulación potenciométrica de ácido fosfórico en bebida cola con NaOH -Parte III

https://www.youtube.com/watch?v=S9a42mWlc_w&feature=youtu.be

DATOS EXPERIMENTALES

Los datos experimentales de este TP están disponibles en este link

https://drive.google.com/file/d/1YPdcZkcaa_AO2YTOqh-Pqf6Znaax6hOi/view?usp=sharing