

Universidad de Chile.
Facultad de Cs. Físicas y Matemáticas.
Departamento de Química Básica.

Valoraciones Potenciométricas y Aplicaciones

Alumno: María Luisa Cerón Villarroel.
Profesor: Roberto Acevedo.

20 de Enero de 2004

1. Introducción

En el análisis cuantitativo son muy utilizadas las valoraciones potenciométricas, por cuanto los resultados que se obtienen son bastante precisos, las valoraciones potenciométricas se fundamentan por la existencia de especies iónicas las cuales se producen mediante reacciones de oxidoreducción o más conocidas como *Reacciones Redox*, en estos sistemas es interesante el cambio del estado de oxidación el cual se entiende cuando se obtiene una polarización del 100% produciéndose así cationes y aniones, también en estas reacciones se transfieren electrones desde una unidad (un átomo, molécula o ion) a otra, por ello el proceso tiene que transcurrir simultáneamente, debido a que mientras una especie se oxida (cede electrones) la otra especie necesariamente se tiene que reducir (recibe electrones) o viceversa. En las valoraciones potenciométricas y como en toda determinación volumétrica es necesario que la estequiometría esté perfectamente establecida, que la cinética de la reacción sea rápida y que el punto final sea cercano al punto de equivalencia este último punto se verá en detalle más adelante.

Existe una gran variedad de sistemas en los cuales participan las reacciones redox, por cuanto son muchas las aplicaciones de las valoraciones potenciométricas como método de detección de iones en solución. En el siguiente escrito se tratará de mostrar muchas de estas aplicaciones como también se enfatizará en la obtención de la curva que representa la valoración así como los tipos de indicador a utilizar y el error asociado.

2. Valoraciones Potenciométricas

En los análisis químicos los métodos analíticos basados en reacciones redox son los más usados. Al igual que en las titulaciones ácido-base se puede construir una curva teórica que representa la valoración potenciométrica, donde tomaremos las siguientes consideraciones:

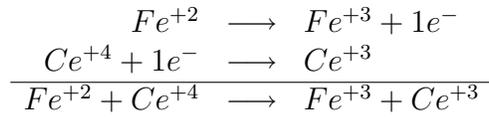
1. Es conveniente que trabajemos con soluciones normales, puesto que existe una gran gama de reacciones redox con diferentes números de electrones. Al trabajar con normalidades se asegura que la reacción sea equivalente a equivalente.
2. Se pueden distinguir dos tipos de valoraciones redox:

- a) Valoraciones simétricas.
- b) Valoraciones asimétricas.

2.1. Valoraciones Simétricas

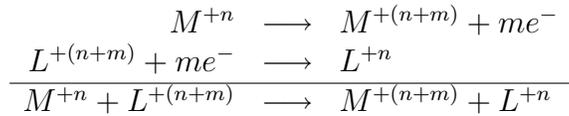
Son aquellas donde se ve involucrado un cambio simétrico de electrones.

Ej.



El número de electrones intercambiados es $1e^{-}$.

En forma general:

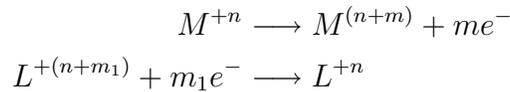


Número total de electrones intercambiados es m electrones.

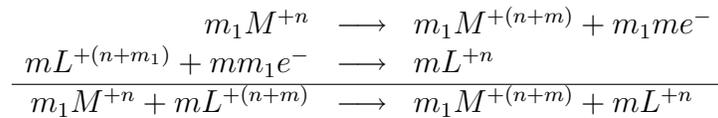
2.2. Valoraciones Asimétricas

En estas valoraciones existe un cambio asimétrico de electrones.

En forma general



El número de electrones intercambiados es m y m_1 donde $m \neq m_1$.

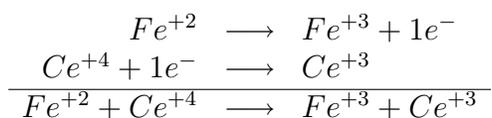


En las valoraciones de oxido-reducción es importante realizar una buena elección del oxidante y del reductor, de manera que la reacción sea cuantitativa, y que ocurra espontáneamente. Para realizar una curva teórica de valoración redox es conveniente repasar el balance electrónico.

2.3. Balance Electrónico (BE)

El balance electrónico consiste en la transferencia de los electrones cedidos desde el agente reductor o especie oxidada y que son captados por el agente oxidante o especie reducida. Una vez balanceada la ecuación (reacción) de oxido-reducción, por el método de ion-electrón se establece una igualdad entre reactantes y otra igualdad entre el producto, luego se intercambian los coeficientes.

Ej.

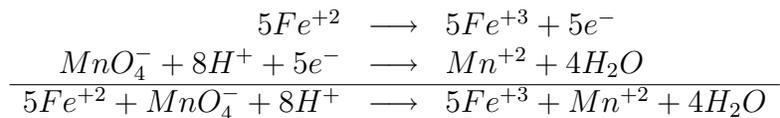


Como esta reacción es 1:1 el balance queda expresado de la siguiente forma:

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

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

Pero en cambio si observamos la siguiente reacción



según las ecuaciones se puede escribir el BE como

$$[Fe^{+2}] = 5[MnO_4^{-}]$$

$$[Fe^{+3}] = 5[Mn^{+2}]$$

3. Construcción de Curvas de Valoración Potenciométrica

Para estudiar las valoraciones potenciométricas, es conveniente tomar un par de aplicaciones donde las reacciones redox den productos cuantitativos, por cuanto los ejemplos son muy ilustrativos debido a que todas las valoraciones redox siguen un comportamiento similar, veremos primeramente el caso más sencillo, el cual corresponde a una valoración simétrica y luego una valoración asimétrica.

3.1. Valoración simétrica (determinación de Fe en una muestra)

Las muestras de Fe contienen casi siempre mezclas de Fe^{+2} y Fe^{+3} , para buenos resultados de la valoración es necesario tener todo el Fe presente en la muestra como Fe^{+2} , ello requiere previamente reducir el Fe^{+3} a Fe^{+2} mediante algún método que logre este fin. Luego de tener todo el Fe como Fe^{+2} se toma un volumen V_0 ml de Fe^{+2} 0,1N en medio de H_2SO_4 1M y se valoriza con Ce^{+4} 0,1M, destaquemos que el valorante es el $Ce(IV)$ y el valorado es el $Fe(II)$.

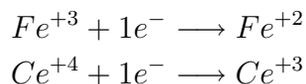
Datos:

$$Ce(IV)/Ce(III) = 1,44V$$

$$Fe(III)/Fe(II) = 0,77V$$

En esta valoración como la *Molaridad* (M) = *Normalidad* (N) esto se debe a que la reacción es 1:1, entonces 0,1M de Ce^{+4} es igual 0,1N de Ce^{+4} .

Como en toda valoración el interés inicial es conocer el valor de la constante de equilibrio de la reacción, para saber si la reacción es posible termodinámicamente; se procede a tomar las reacciones en su forma reducida:



Se calcula el potencial de ambas semireacciones mediante la ecuación de Nernst (ec. (*), sección 6) y luego obtenemos el ΔG de la reacción,

$$E(1) = 0,77 - 0,0591 \cdot \log \left(\frac{[Fe^{+2}]}{[Fe^{+3}]} \right)$$

$$E(2) = 1,44 - 0,0591 \cdot \log \left(\frac{[Ce^{+3}]}{[Ce^{+4}]} \right)$$

entonces, $E(1) = 0,77$ $E(2) = 1,44$

En la ecuación (**), sección 6

$$\Delta G = -1 \cdot 23050 \left(\frac{eqmol * cal}{V} \right) \cdot (1,44 - 0,77)V = -15,44Kcal/mol$$

La reacción es espontánea pero es importante saber si es cuantitativa, por lo tanto es necesario conocer el valor de la constante de equilibrio de la reacción y luego con ecuación (***), se obtiene $K = 7,61 * 10^{12}$.

Notar que, K es muy elevada, lo que nos dice que la reacción está sumamente desplazada a la derecha, por esta razón podemos inferir que la reacción es cuantitativa.

También hay que considerar que la reacción sea suficientemente rápida para ser utilizada en un análisis químico.

Para la construcción de la curva teórica hay que encontrar 3 expresiones las cuales denominaremos:

- a.- *APE* antes del punto de equivalencia.
- b.- *EPE* en el punto de equivalencia.
- c.- *DPE* después del punto de equivalencia.

El punto de equivalencia es aquel en el cual los equivalentes del valorado y valorante se igualan, muchas veces se tiende a confundir este con el punto final, por esta razón es importante aclarar que el punto final de una valoración potenciométrica es cuando se registra un salto grande de potencial cuando se esta valorando, esto quiere decir que el punto final no necesariamente tiene que ser el punto de equivalencia, en un caso ideal debería ser mismo punto por ello se trata que el punto final sea cercano al punto de equivalencia.

Para nuestro sistema tenemos que expresar los balances electrónicos

BE

$$[Ce^{+4}] = [Fe^{+2}] \quad (1)$$

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

Ahora expresamos los balances de masa del sistema

BM_{Ce}

$$[Ce^{+4}] + [Ce^{+3}] = 0,1 \cdot \left(\frac{V}{V + V_0} \right) \quad (3)$$

BM_{Fe}

$$[Fe^{+2}] + [Fe^{+3}] = 0,1 \cdot \left(\frac{V_0}{V + V_0} \right) \quad (4)$$

Antes del punto de equivalencia, el potencial depende del sistema *Fe(II)/Fe(III)* debido a que este esta en mayor cantidad, al agregar *Ce(IV)*, el cociente *Fe(III)/Fe(II)* va variando por lo que el potencial se ve alterado, pero antes del punto de equivalencia el *Ce(IV)* no afecta de manera importante al potencial del sistema.

a.- APE

$$E(1) = 0,77 - 0,0591 \cdot \log \left(\frac{[Fe^{+2}]}{[Fe^{+3}]} \right) \quad (5)$$

Interesa conocer $[Fe^{+3}]$, $[Fe^{+2}]$ en cualquier punto de la valoración *APE*, estas se obtienen a partir de los balances de masas y balances electrónicos.

Como antes del punto de equivalencia el volumen agregado de Ce^{+4} es muy pequeño se puede suponer que la concentración de Ce^{+4} es prácticamente nula, por lo tanto puede ser despreciada del balance del *Ce*, ec. 3.

$$[Ce^{+3}] = 0,1 \cdot \left(\frac{V}{V + V_0} \right) \quad (6)$$

Por ec. 2 se obtiene la concentración de Fe^{+3}

$$[Ce^{+3}] = [Fe^{+3}] = 0,1 \cdot \left(\frac{V}{V + V_0} \right) \quad (7)$$

Luego mediante ec. 4 y ec. 7, se tiene la concentración de Fe^{+2} .

$$[Fe^{+2}] = 0,1 \cdot \left(\frac{V_0 - V}{V_0 + V} \right) \quad (8)$$

Finalmente se reemplaza ec. 7 y ec. 8 en ec. 5.

$$E_{alt} = 0,77 + 0,0591 \cdot \log \left(\frac{V}{V_0 - V} \right) \quad (9)$$

b.- EPE

En el punto de equivalencia, el potencial depende de ambos sistemas

$$E(2) = 1,44 + 0,0591 \cdot \log \left(\frac{[Ce^{+4}]}{[Ce^{+3}]} \right) \quad (10)$$

sumando ec. 5 y ec. 10

$$E(1) + E(2) = 0,77 + 1,44 + 0,0591 \cdot \log \left(\frac{[Fe^{+3}] \cdot [Ce^{+4}]}{[Fe^{+2}] \cdot [Ce^{+3}]} \right) \quad (11)$$

Como en el punto de equivalencia $E(1) = E(2)$ y $[Ce^{+4}] = [Fe^{+2}]$, $[Ce^{+3}] = [Fe^{+3}]$

$$E_{eq} = \frac{0,77 + 1,44}{2} \quad (12)$$

DPE

Después del punto de equivalencia el potencia depende de $Ce(IV)/Ce(III)$, debido a que todo $Fe(II)$ a pasado a $Fe(III)$, por esta razón en la ec. 4 se puede despreciar $[Fe^{+2}]$

$$[Fe^{+3}] = 0,1 \cdot \left(\frac{V_0}{V + V_0} \right) \quad (13)$$

Por ec. 2 se obtiene Ce^{+3}

$$[Ce^{+3}] = [Fe^{+3}] = 0,1 \cdot \left(\frac{V_0}{V + V_0} \right) \quad (14)$$

Por ec. 3 y ec. 14 se obtiene la concentración de Ce^{+4}

$$[Ce^{+4}] = 0,1 \cdot \left(\frac{V - V_0}{V + V_0} \right) \quad (15)$$

Finalmente reemplazando ec. 14 y ec. 15 en ec. 10

$$E_{alt} = 1,44 + 0,0591 \cdot \log \left(\frac{V - V_0}{V_0} \right) \quad (16)$$

Curva teórica para la titulación analizada en la figura 1.

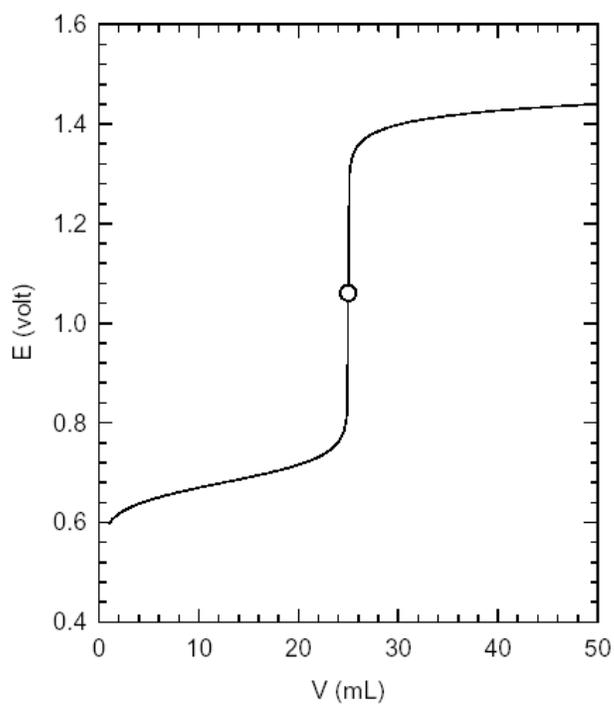


Figura 1: Curva Teórica Valoración Simétrica.

3.2. Valoración asimétrica (determinación de Fe por permanganometría)

Al igual que en la valoración anterior también se tiene que asegurar que todo el Fe existente en la muestra se encuentre como Fe^{+2} , para mostrar una curva asimétrica utilizaremos como valorante $KMnO_4$, es por esta razón que esta determinación la llamamos como *permanganometría*. Entonces se valorará un volumen V_0 ml de Fe^{+2} 0,1N en medio de H_2SO_4 1M con $KMnO_4$ 0,1M

El valorante es el $KMnO_4$ y el valorado es el $Fe(II)$.

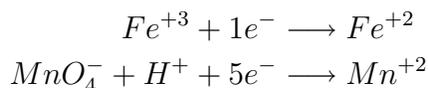
Datos:

$$Mn(VII)/Mn(II) = 1,51V$$

$$Fe(III)/Fe(II) = 0,77V$$

En esta valoración como la *Molaridad* (M) = *Normalidad* (N), 0,1M de $KMnO_4$ es igual 0,1N de $KMnO_4$

Revisemos si ocurre espontáneamente,



Se calcula el potencial de ambas semireacciones mediante la ecuación de Nernst (ec. (*), sección 6) y luego obtenemos el ΔG de la reacción,

$$E(1) = 0,77 - 0,0591 \cdot \log \left(\frac{[Fe^{+2}]}{[Fe^{+3}]} \right)$$

$$E(2) = 1,51 - 0,0591 \cdot \log \left(\frac{[Mn^{+2}]}{[MnO_4^-]} \right)$$

entonces, $E(1) = 0,77$ $E(2) = 1,51$

En la ecuación (**), sección 6

$$\Delta G = -5 \cdot 23050 \left(\frac{eqmol * cal}{V} \right) \cdot (1,51 - 0,77) V = -85,29 Kcal/mol$$

La reacción es espontánea y cuantitativa, la constante de equilibrio para esta energía corresponde a $K = 5,02 \cdot 10^{52}$ (obtenido por ec. * * *), por lo tanto la reacción es termodinámicamente posible.

Al igual que la valoración anterior también hay que considerar que la reacción sea suficientemente rápida para ser utilizada en un análisis químico.

Para la construcción de la curva teórica hay que encontrar 3 expresiones las cuales denominaremos:

- a.- *APE* antes del punto de equivalencia.
- b.- *EPE* en el punto de equivalencia.
- c.- *DPE* después del punto de equivalencia.

Expresando los balances electrónicos, tenemos lo siguiente

BE

$$5[MnO_4^-] = [Fe^{+2}] \quad (1)$$

$$5[Mn^{+2}] = [Fe^{+3}] \quad (2)$$

y los balances de masa

*BM*_{MnO₄⁻}

$$5[MnO_4^-] + 5[Mn^{+2}] = 0,1 \cdot \left(\frac{V}{V + V_0} \right) \quad (3)$$

BM_{Fe}

$$[Fe^{+2}] + [Fe^{+3}] = 0,1 \cdot \left(\frac{V_0}{V + V_0} \right) \quad (4)$$

Antes del punto de equivalencia, el potencial depende del sistema $Fe(II)/Fe(III)$ debido a que este es el sistema que esta en mayor cantidad, cuando se agregar $KMnO_4$, el cuociente $Fe(III)/Fe(II)$ se ve afectado lo que se traduce a que el potencial se altere, sin embargo antes del punto de equivalencia el $KMnO_4$ no afecta de manera importante al potencial del sistema.

a.- APE

$$E(1) = 0,77 - 0,0591 \cdot \log \left(\frac{[Fe^{+2}]}{[Fe^{+3}]} \right) \quad (5)$$

Interesa conocer $[Fe^{+3}]$, $[Fe^{+2}]$ en cualquier punto de la titulación APE , estas son obtenidas a partir de los balances de masas y balances electrónicos.

Como antes del punto de equivalencia el volumen de $KMnO_4$ es muy pequeño se puede suponer la concentración de MnO_4^- es casi nula por lo tanto puede ser despreciada del balance del MnO_4^- , ec. 3

$$5[Mn^{+2}] = 0,1 \cdot \left(\frac{V}{V + V_0} \right) \quad (6)$$

Mediante ec. 2 se obtiene $[Fe^{+3}]$

$$[Fe^{+3}] = 0,1 \cdot \left(\frac{V}{V + V_0} \right) \quad (7)$$

Del balance de Fe ec. 4 se encuentra $[Fe^{+2}]$

$$[Fe^{+2}] = 0,1 \left(\frac{50 - V}{50 + V} \right) \quad (8)$$

Finalmente se reemplaza ec. 7 y ec. 8 en ec. 5.

$$E_{alt} = 0,77 + 0,0591 \cdot \log \left(\frac{V}{V_0 - V} \right) \quad (9)$$

b.- EPE

En el punto de equivalencia, el potencial va a depender de ambos sistemas

$$5 \cdot E(2) = 5 \cdot \left\{ 1,51 + \frac{0,0591}{5} \cdot \log \left(\frac{[MnO_4^-] \times [H^+]^8}{[Mn^{+2}]} \right) \right\} \quad (10)$$

sumando ec. 5 y ec. 10

$$E(1) + 5E(2) = 0,77 + 5 \cdot 1,51 + 0,0591 \cdot \left\{ \log \left(\frac{[Fe^{+3}] \times [MnO_4^-]}{[Fe^{+2}] \times [Mn^{+2}]} \right) + 8 \log[H^+] \right\} \quad (11)$$

$$E_{eq} = \frac{0,77 + 5 \cdot 1,15}{6} - 0,08 pH \quad (12)$$

Notar que en el potencial de equivalencia no solo depende de los potenciales del Fe^{+3}/Fe^{+2} y MnO_4^-/Mn^{+2} como es en el caso de las valoraciones simétricas sino también del pH del sistema.

c.- DPE

Después del punto de equivalencia el potencia depende de MnO_4^-/Mn^{+2} , debido a que todo $Fe(II)$ a pasado a $Fe(III)$, por ello en el balance de masa de Fe (ec. 4) se puede despreciar $[Fe^{+2}]$, y por ec. 2 se puede obtener $[Mn^{+2}]$

$$[Mn^{+2}] = 0,1 \cdot \left(\frac{V_0}{V_0 + V} \right) \quad (13)$$

Luego con ec. 3 y ec. 13 se obtiene $[MnO_4^-]$

$$[MnO_4^-] = \left(\frac{0,1}{5} \right) \cdot \left(\frac{V - V_0}{V + V_0} \right) \quad (14)$$

Finalmente reemplazando ec. 13 y ec. 14 en ec. 10.

$$E_{alt} = 1,51 + 0,012 \cdot \log \left(\frac{V - V_0}{V_0} \right) - 0,096 pH \quad (15)$$

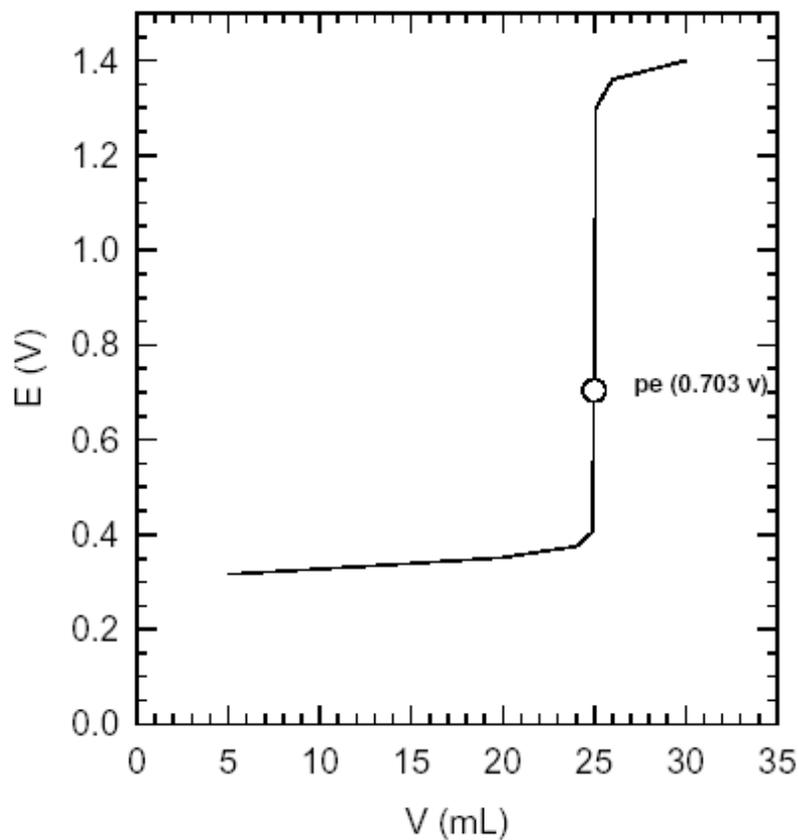


Figura 2: Curva Teórica Valoración Asimétrica.

3.3. GENERALIZANDO LAS VALORACIONES POTENCIOMÉTRICAS

- El potencial APE depende del sistema que se está valorando.
- El potencial de equivalencia depende de ambos sistemas, solo en el caso valoración asimétrica existe una dependencia del pH del sistema.
- Se puede expresar en forma general el potencial de equivalencia de la siguiente forma:

$$E_{eq} = \left(\frac{x \cdot E(1)_{red} + y \cdot E(2)_{oxi}}{x + y} \right)$$

$x, y = n^\circ$ de electrones. Si $x = y$ la valoración es simétrica, si en una de las semireacciones existen iones hidrógeno, en la ecuación debería aparecer un termino relacionado con el pH del sistema.

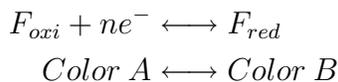
- El punto final de una valoración potenciométrica es determinado cuando se registra un salto de potencia el cual acusa el punto final.

- En algunos casos el agente valorante puede servir como indicador, como es el caso del $KMnO_4$ que cambia de color a rosa-violeta.

3.4. Indicadores Redox

El indicador redox es una sustancia la cual permite experimentar cuando una reacción redox se encuentra en su forma reducida u oxidada, mediante un cambio de coloración.

La reacción de un indicador redox se puede esquematizar



Esta semireacción es valida para indicadores redox en los que no interviene H^+ pero en la mayoría de los sistemas interviene iones hidrógeno, pero esto puede ser obviado ya que la oxidación o reducción del indicador no altera considerablemente el pH .

Podemos expresar la ecuación de Nernst de la semireacción como

$$E_{alt} = E^\circ - 0,0591 \cdot \log \left(\frac{F_{red}}{F_{oxi}} \right)$$

La intensidad del color de una sustancia coloreada es directamente proporcional a su concentración por lo tanto la ecuación de Nernst puede expresarse

$$E_{alt} = E^\circ - \frac{0,0591}{n} \cdot \log \left(\frac{Intensidad\ de\ Color\ B}{Intensidad\ de\ Color\ A} \right)$$

Se considera que para que un color predomine sobre otro la intensidad del color predominante debe ser 10 veces el otro, entonces para que predomine A este debe ser 10 veces la intensidad de B o viceversa.

Reemplazando en la ecuación de Nernst se pueden conocer los potenciales límites en que se verán los colores de la forma oxidada o reducida.

$$E_{alt} = E^{\circ} - \frac{0,0591}{n} \cdot \log \left(\frac{1}{10} \right)$$

Potencial en el que se ve la forma oxidada.

$$E_{alt} = E^{\circ} + \frac{0,0591}{n}$$

Potencial en el que se ve la forma reducida.

$$E_{alt} = E^{\circ} - \frac{0,0591}{n}$$

En la tabla siguiente se encuentran algunos indicadores redox de uso común a condiciones normales.

Indicador	Color de la f. Reducida	Color de la f. Oxidada	P. Normal E/V
Índigo monosulfato	Incoloro	Azul	0.26
Azul de Metileno	Incoloro	Azul	0.36
Ácido 1-naftol-2-sulfónico-indofenol	Incoloro	Rojo	0.54
Difenilamina	Incoloro	Violeta	0.76
Difenilbencidina	Incoloro	Violeta	0.84
Difenilsulfato de Br	Incoloro	Violeta-Rojo	0.86
Difenilbencidinasulfato sódico	Incoloro	Violeta	0.87
Trioglancina	Verde	Rojo	1.00
Sulfato de tris(5 metil-1phen)hierro(III)	Rojo	Azul-Pálido	1.02
Hierro (II) (fenoína)	Rojo	Azul-Pálido	1.06
Ácido N-fenilantrolil	Incoloro	Rosa	1.08
Sulfato de Tris (5 nitro1,10phen)Fe(II)	Rojo	Azul-Pálido	1.25
Nitrato de tris(2,2piridina) rutenio	Amarillo	Azul-Pálido	1.25

3.5. Error Asociado

En términos generales, el problema de la determinación del error de valoración, al utilizar un indicador, se discute en gran detalle en las valoraciones ácido-base (en el apunte entregado en clases de Termodinámica Avanzada), en las valoraciones potenciométricas este problema se reduce en la obtención de la curva teórica de valoración. Una vez, establecida la curva, se toma la diferencia de potencial entre el punto final y el punto de equivalencia, esta

es posible convertir a diferencia de volúmenes y en consecuencia, entrega un porcentaje asociado con el error de valoración. Para el caso de las valoraciones potenciométricas, se aconseja conocer el valor aproximado del potencial cuando se alcanza el punto de equivalencia de forma de que se obtenga un mejor resultado con el mínimo esfuerzo.

4. Aplicaciones

Luego de búsqueda en Internet se encontraron algunas aplicaciones bastante útiles de las valoraciones potenciométricas, las cuales vemos a continuación.

4.1. Calidad del agua para consumo humano y riesgo en huertas orgánicas de barrios urbanos y periurbanos de Mar del Plata y Balcarce (1)

El objetivo del trabajo es la determinación de la calidad microbiológica para el consumo humano y utilización como agua de riego de fuentes de agua de varias plantas en Río de la Plata y Balcarce.

En este trabajo se utiliza como método de detección de iones CO_3^- , HCO_3^- y Cl^- la valoración potenciométrica, para mayor información el lector es referido a la bibliografía donde fue encontrado este documento.

4.2. Deteminación de Ácido Nicotico-Nicotinamina (Niacina) (2)

El documento encontrado es una ficha de laboratorio, la cual nos informa que la forma analítica de estudiar estas drogas es a través de una valoración potenciométrica, esto se debe a que el ácido Nicotico y Nicotinamina tiene un grupo amino que permite ser determinado por este método ya que recordemos que cuyo grupo tiene una carga formal distinta de cero.

4.3. Determinación del índice de alcalinidad total en productos petroquímicos mediante titulación potenciométrica con $HClO_4$ (3)

Esta determinación consiste en la obtención del índice de alcalinidad de compuestos petroquímicos, mediante el método de valoración potenciométrica.

En el escrito se determina el índice de alcalinidad de tres muestra diferentes de aceites lubricantes, luego de manipulación de las muestras, estas se titulan con $HClO_4$, posteriormente con la siguiente ecuación se obtiene el índice de alcalinidad

$$\text{Índice de Alcalinidad} = \frac{(EP1 - C31)(C01)(C02)(C03)}{(C00)}$$

donde:

Índice de Alcalinidad: mg KOH/g de muestra.

$EP1$: consumo de solución valorada hasta el punto final

$C00$: peso de la muestra en g .

$C01$: concentración nominal de solución valorada en mol/l .

$C02$: título de la solución valorada.

$C03$: 56.11 (masa molar de KOH en g/mol)

$C31$: valor del blanco del disolvente (en $ml HClO_4$).

5. Bibliografía

1. *ECHAVE Marina, ANDREOLI Yolanda, GONZÁLEZ Norma y COSTA Jose L*; Unidad Integrada INTA-FCA C.C. 276.7620. Barcarce.
2. *BRUTTEL Peter A. and GEIL Nils* Metrohm LTD. CH-9101 Herisau, Switzerland.
3. *ACEVEDO Roberto*; Apuntes de Termodinámica Avanzada.2003.
4. *TORAL María Ines*; Apuntes de Química Analítica,2002.

6. Anexo

Dada la ec. de oxido-reducción



Se tienen las siguientes relaciones usadas en este trabajo:
Ecuación de Nernst.

$$E = E^\circ - \frac{0,0591}{n} \cdot \lg(K) \quad (*)$$

$$\Delta G^\circ = -n \cdot F \cdot E^\circ \quad (**)$$

$$\Delta G^\circ = -R \cdot T \cdot \lg(K) \quad (***)$$

siendo K la constante de equilibrio, la cual corresponde a

$$K = \frac{[red]^b}{[oxid]^a}$$