



Trabajo Práctico N° 3

Titulación potenciométrica con electrodos polarizados

Determinación de Vitamina C en un comprimido comercial

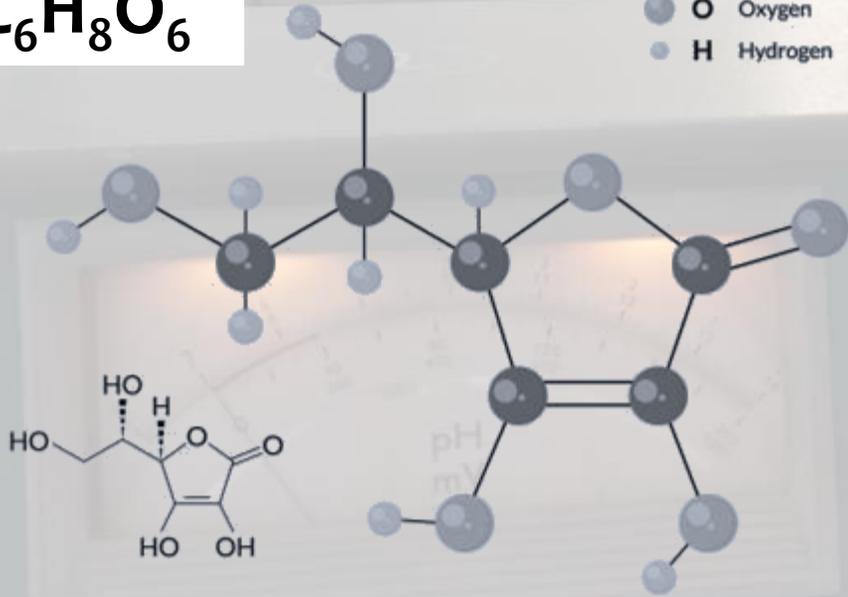
**Química Analítica Instrumental
Facultad de Ciencias Exactas UNLP
Comisión Turno mañana
Marzo 2021**

**Bioq. Christian Byrne
JTP**

FUNDAMENTOS



- C Carbon
- O Oxygen
- H Hydrogen



*L - ácido ascórbico
(vitamina C)*

*El enantiómero L del ácido ascórbico se denomina
vitamina C*



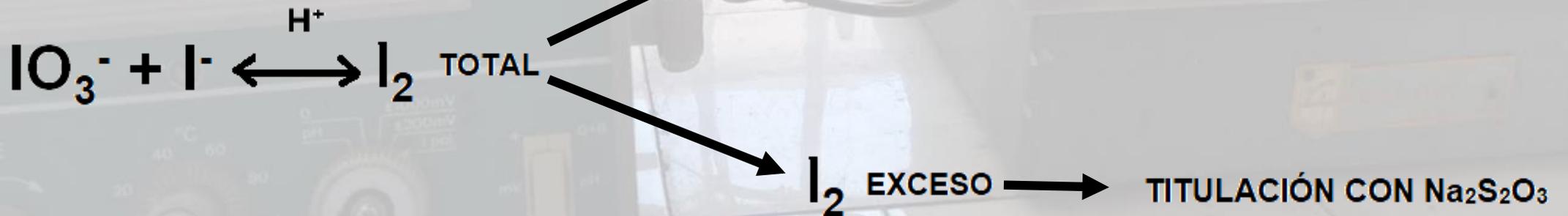
*Se trata de un agente reductor que reacciona
rápidamente con el iodo*

FUNDAMENTOS

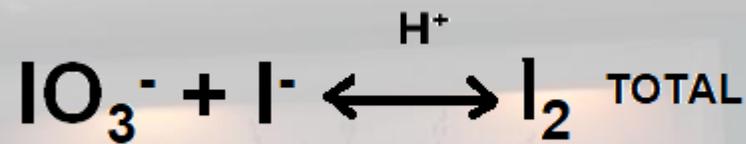
El iodo se genera en un exceso conocido, mediante la reacción entre iodato y ioduro en medio ácido

Parte del iodo reacciona con la vitamina C

El exceso de iodo se valora con una solución de tiosulfato de sodio de título conocido



REACCIONES



VITAMINA C

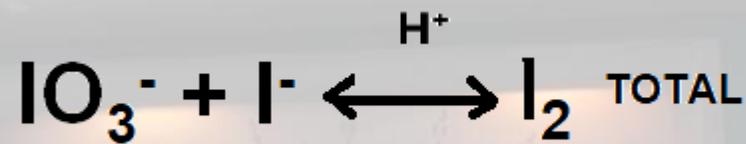
I_2 EXCESO

TITULACIÓN CON $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

1- REACCIÓN DE GENERACIÓN DE IODO A PARTIR DE IODATO Y IODURO

REACCIONES

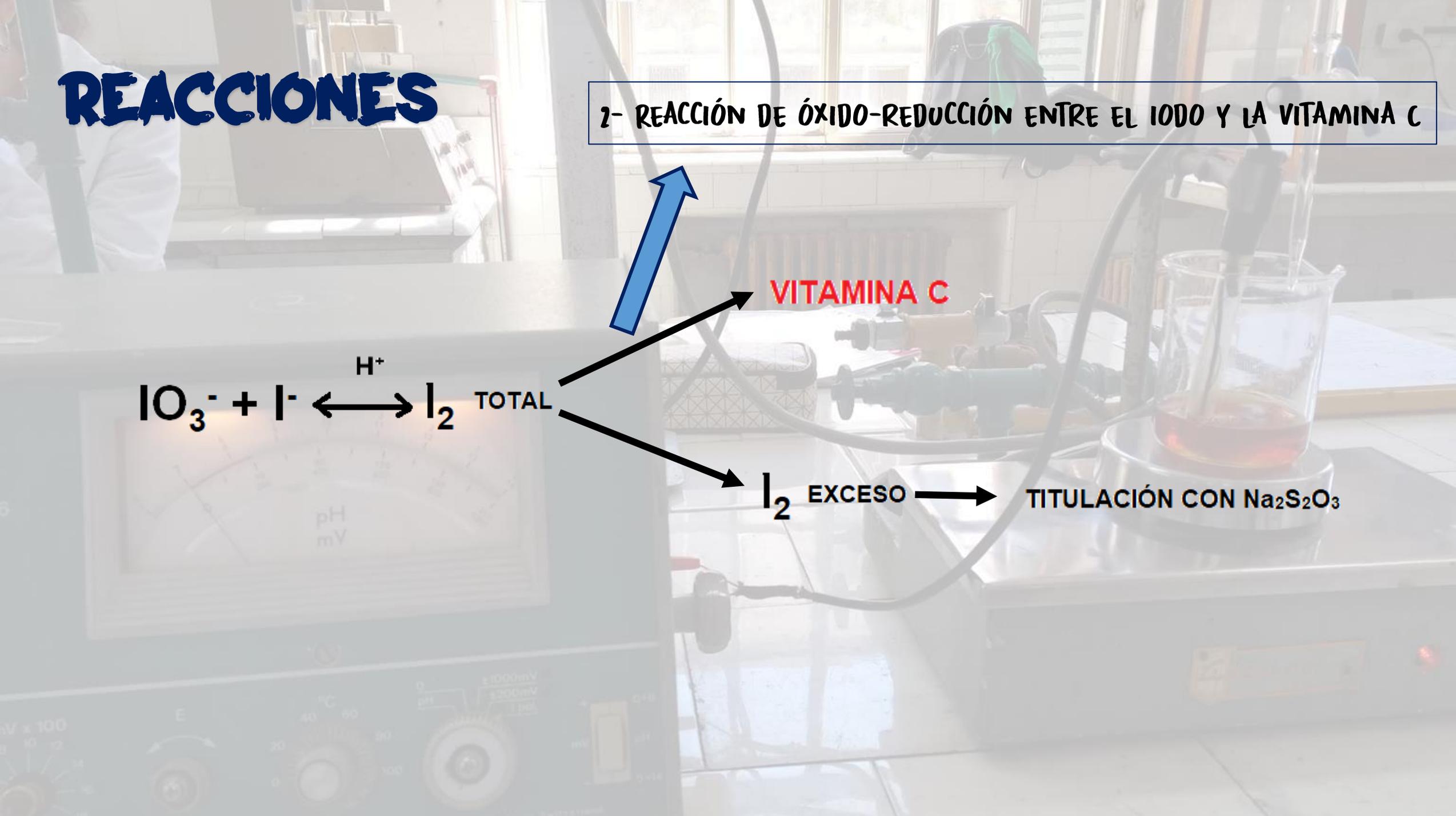
2- REACCIÓN DE ÓXIDO-REDUCCIÓN ENTRE EL IODO Y LA VITAMINA C



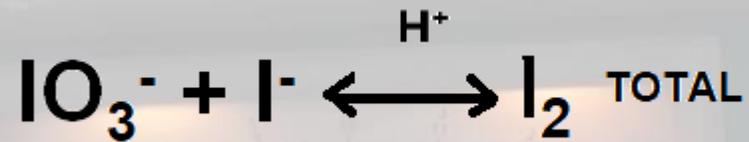
VITAMINA C

I_2 EXCESO

TITULACIÓN CON $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$



REACCIONES



VITAMINA C

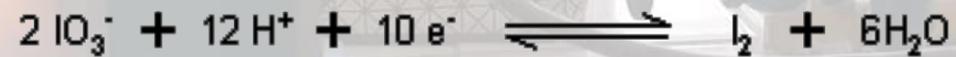
I_2 EXCESO

TITULACIÓN CON $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

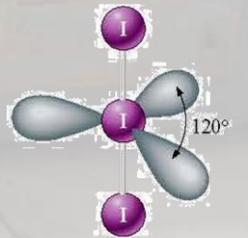
3- REACCIÓN DE TITULACIÓN: EXCESO DE IODO VS. TIOSULFATO DE SODIO

REACCIONES

I- REACCIÓN DE GENERACIÓN DE IODO A PARTIR DE IODATO Y IODURO

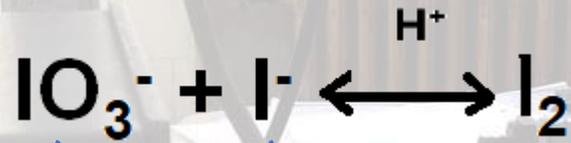


Estrictamente, en exceso de ioduro, el iodo se encuentra mayormente como triioduro:



REACCIONES

I- REACCIÓN DE GENERACIÓN DE IODO A PARTIR DE IODATO Y IODURO



limitante

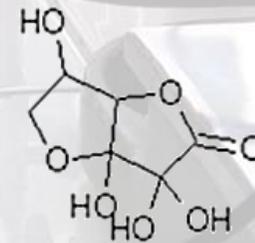
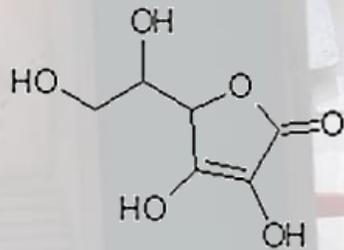
en exceso

$$\text{meq IO}_3^- = \text{meq I}_2 \text{ total}$$

REACCIONES

2- REACCIÓN DE ÓXIDO-REDUCCIÓN ENTRE EL IODO Y LA VITAMINA C

La vitamina C se oxida a ácido dehidroascórbico:

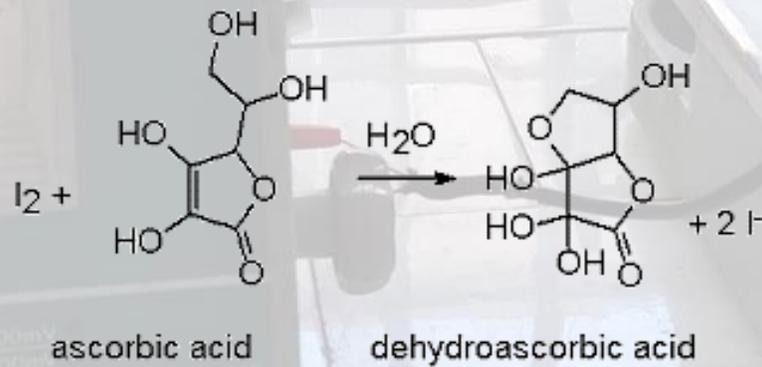


Mientras que el iodo se reduce a yoduro:



REACCIONES

2- REACCIÓN DE ÓXIDO-REDUCCIÓN ENTRE EL IODO Y LA VITAMINA C



REACCIONES

3- REACCIÓN DE TITULACIÓN: EXCESO DE IODO VS. TIOSULFATO DE SODIO

El tiosulfato se oxida a tetratiónato:



Mientras que el iodo se reduce a yoduro:



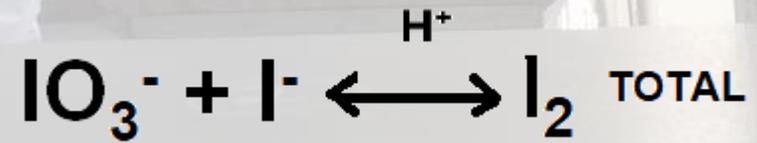
REACCIONES

3- REACCIÓN DE TITULACIÓN: EXCESO DE IODO VS. TIOSULFATO DE SODIO



TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA CON ELECTRODOS
POLARIZADOS

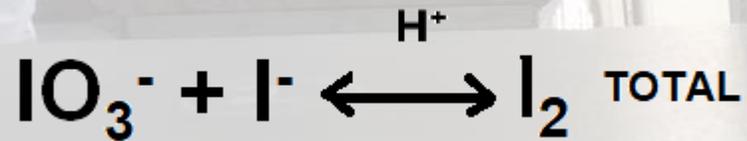
REACCIONES



Los meq de iodo total son iguales a los meq de iodato agregados

$$\text{meq IO}_3^- = \text{meq I}_2 \text{ total}$$

REACCIONES



VITAMINA C

I_2

EXCESO

TITULACIÓN CON $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Algunos meq de iodo reaccionan con la vitamina C, mientras que el resto se titula con el tiosulfato



ESTE BALANCE NOS PERMITIRÁ CALCULAR LUEGO EL CONTENIDO DE VITAMINA C EN UNA MUESTRA

PARTE EXPERIMENTAL



**COMPRIMIDO
COMERCIAL**



H_2SO_4 0,3 M



Un comprimido comercial (Berocca®, Redoxón®, Cal-C-Vita®) se disuelve con H_2SO_4 0,3 M en un vaso de precipitados

PARTE EXPERIMENTAL



**COMPRIMIDO
COMERCIAL**



H_2SO_4 0,3 M



PARTE EXPERIMENTAL



**COMPRIMIDO
COMERCIAL**



H_2SO_4 0,3 M



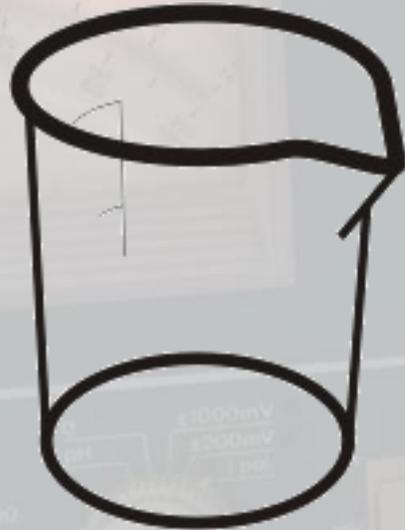
Se lleva a 250 ml en un matraz

PARTE EXPERIMENTAL

25 ml KIO_3 aprox. 0,05 N



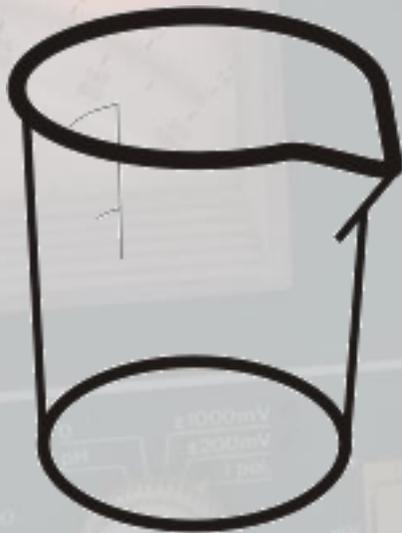
espátula KI
(t en exceso)



En un vaso de precipitados de 250 ml se agregan 25 ml de KIO_3 aprox. 0,05 N (medidos con bureta o pipeta de doble aforo; recordar anotar la normalidad exacta), una espátula grande al ras de KI (exceso de t) y un buzo magnético (aún no tiene lugar la formación de iodo, debido a que la reacción necesita de H^+).

PARTE EXPERIMENTAL

alícuota 20 ml



A continuación se adiciona una alícuota de 20 ml de la solución muestra (medidos con pipeta de doble aforo). Inmediatamente se observa la aparición del color típico del iodo (la muestra posee los H^+ necesarios para que la reacción de generación tenga lugar)



PARTE EXPERIMENTAL

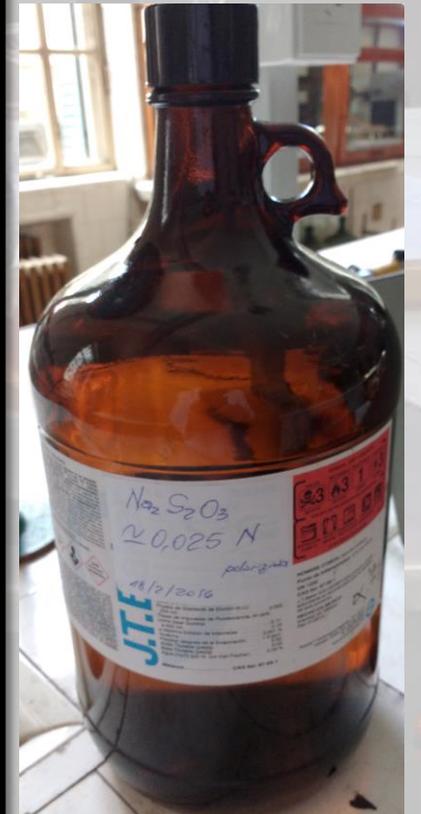


Para que la reacción de generación se complete el vaso se deja reposar por 15 minutos, tapado (con un vidrio reloj) y en la oscuridad (dentro de un cajón). El vaso se tapa para evitar la pérdida de iodo por volatilización, y se deja en la oscuridad debido a que el O_2 del aire puede oxidar el I^- a I_2 , en una reacción que es catalizada por la luz.

PARTE EXPERIMENTAL

Los meq de iodo en exceso se determinan haciendo una titulación por retorno con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ aprox. 0,025 N (recordar anotar la normalidad exacta)

Para esta titulación podría emplearse engrudo de almidón para permitir una detección visual del punto de equivalencia, pero aquí emplearemos una técnica potenciométrica con electrodos polarizados.



PARTE EXPERIMENTAL

Titulación potenciométrica con electrodos polarizados

En una titulación potenciométrica como las que vimos hasta ahora usamos un electrodo indicador y uno de referencia, y medimos la diferencia de potencial entre ambos trabajando con corriente nula (condiciones de equilibrio).

En las titulaciones potenciométricas con electrodos polarizados (también llamadas bipotenciométricas) se emplea una celda con dos electrodos gemelos de Pt, los cuales se polarizan (es decir, se apartan de su estado de equilibrio) haciendo circular una pequeña corriente de 5-10 μA (llamada corriente impresa). Estos electrodos son de área pequeña y tienen unos 2-3 mm de largo



PARTE EXPERIMENTAL

Titulación potenciométrica con electrodos polarizados

Al ser pequeños,

- los electrodos se polarizan fácilmente*
- se evita el consumo masivo de reactivos por vía electroquímica. La cantidad de reactivos consumida en las reacciones electroquímicas es despreciable frente a la que se consume por titulación*

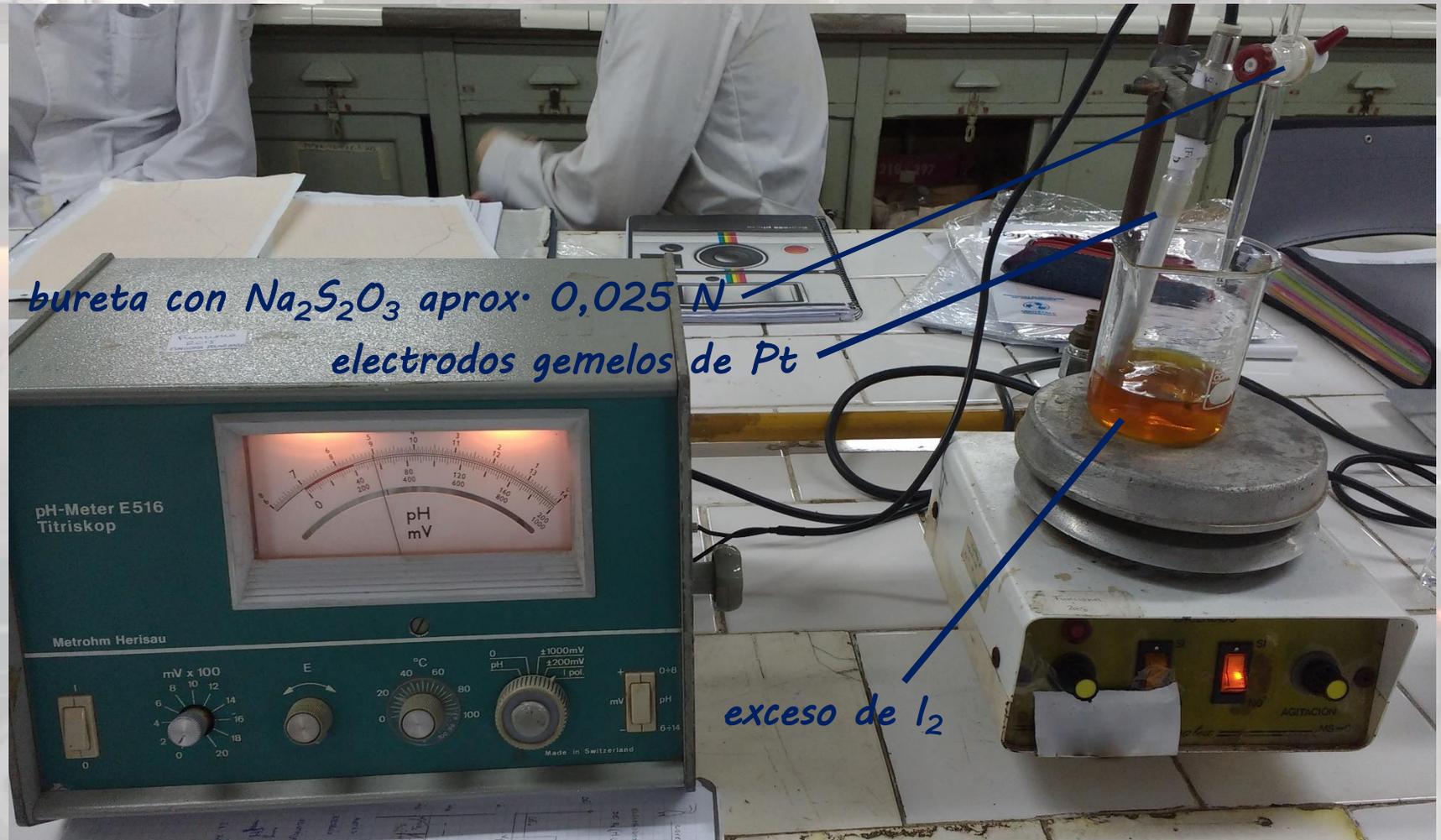


electrodos gemelos de Pt

PARTE EXPERIMENTAL

Titulación potenciométrica con electrodos polarizados

Los electrodos gemelos de Pt se conectan a los terminales de un voltímetro (Metrohm pH-Meter E516 Titriskop) y se sumergen en el vaso en el que se encuentra el exceso de yodo.



PARTE EXPERIMENTAL

Titulación potenciométrica con electrodos polarizados

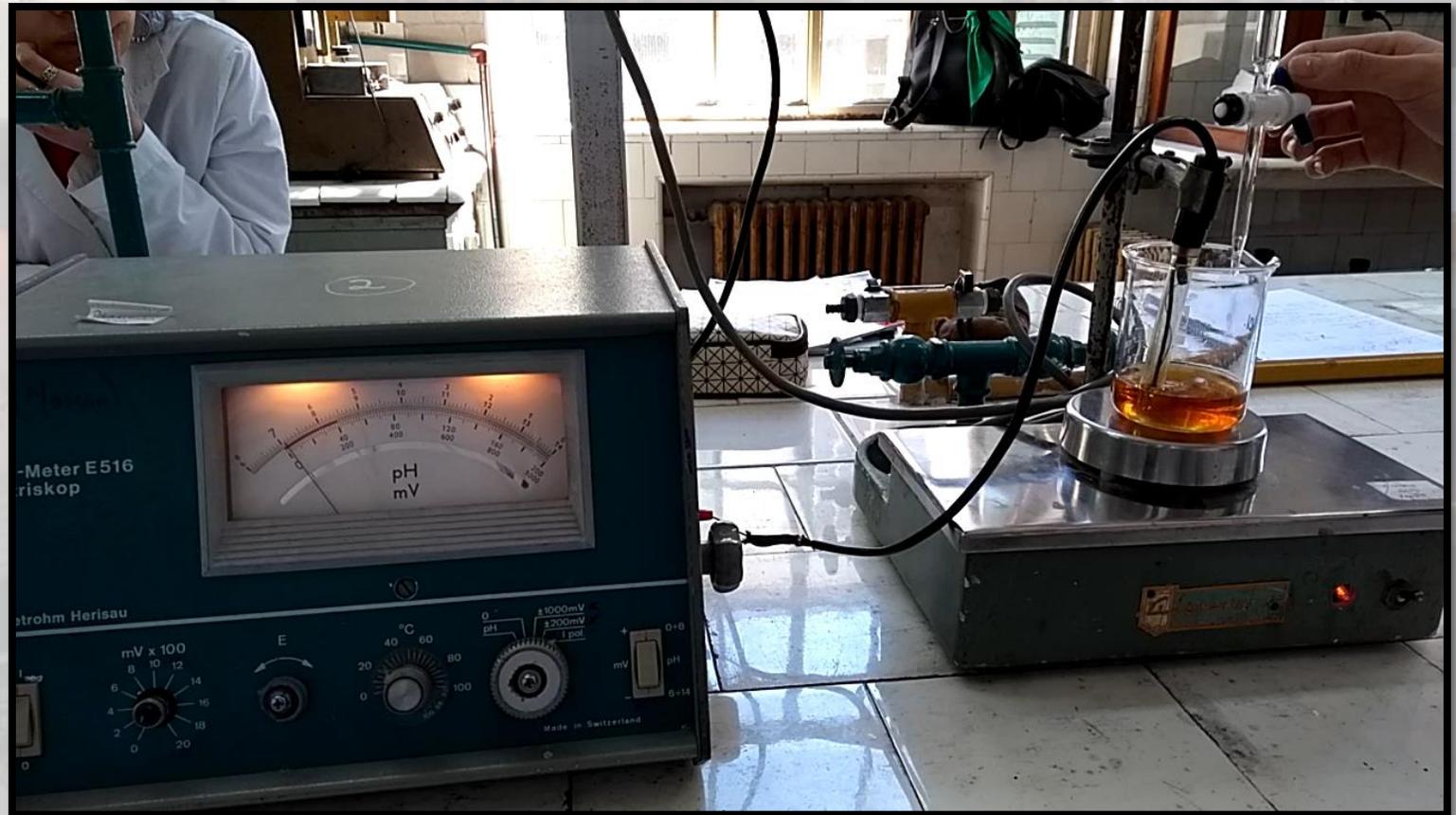
El equipo se ajusta en un modo especial llamado I_{pol} en el que se hace circular la corriente impresa, pudiéndose asimismo registrar el potencial en la escala de 200 mV.



PARTE EXPERIMENTAL

Titulación potenciométrica con electrodos polarizados

La valoración se realiza mediante el goteo desde bureta del reactivo titulante $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bajo agitación magnética.



PARTE EXPERIMENTAL

Titulación potenciométrica con electrodos polarizados

La valoración se realiza mediante el goteo desde bureta del reactivo titulante $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bajo agitación magnética.

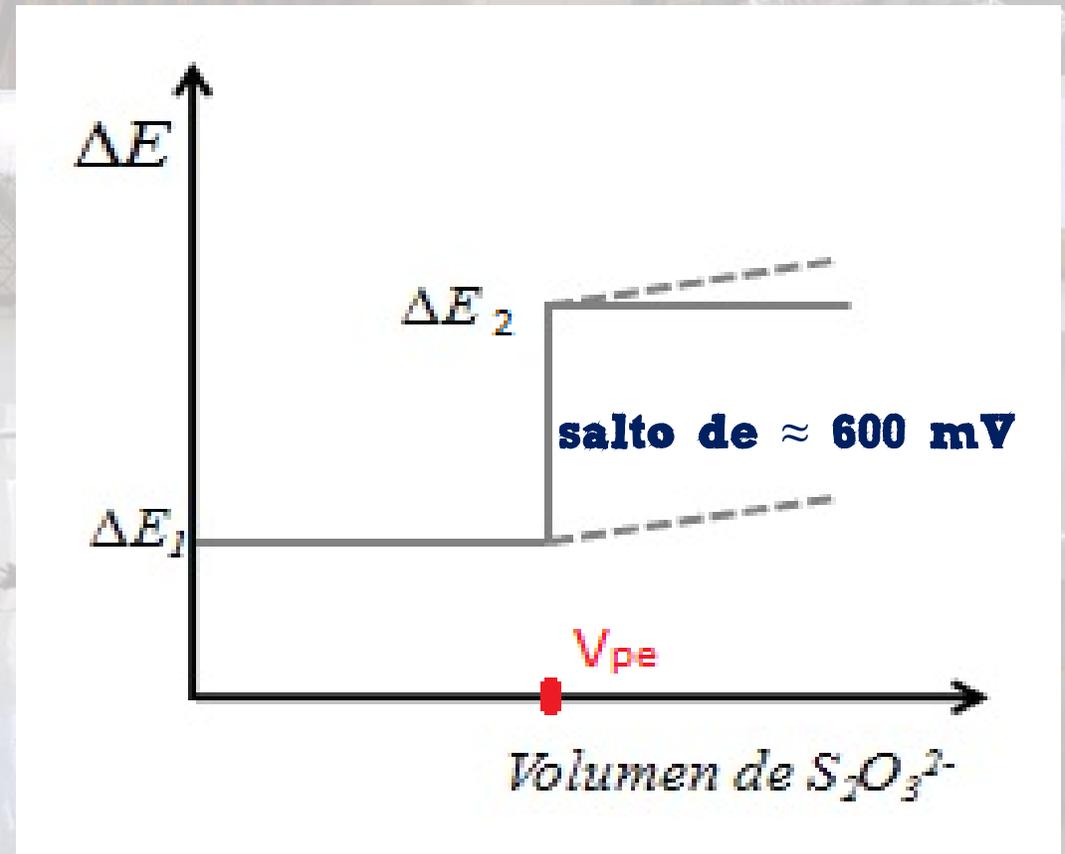


PARTE EXPERIMENTAL

Titulación potenciométrica con electrodos polarizados

La curva de titulación consiste en una gráfica del potencial entre los dos electrodos de Pt vs el volumen de reactivo titulante $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Lo que se observa es un salto brusco de potencial, del orden de los 600 mV, al alcanzar el punto de equivalencia.

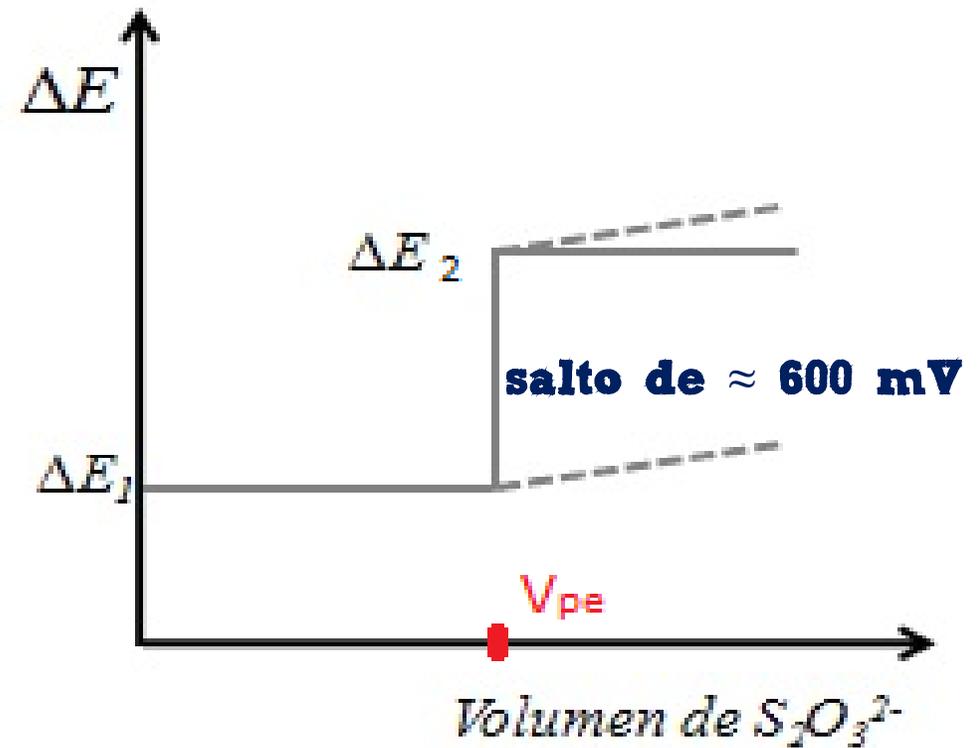


PARTE EXPERIMENTAL

Titulación potenciométrica con electrodos polarizados

Lo que se hace en la práctica es adicionar el $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ desde bureta, a una velocidad relativamente elevada, hasta que empiece a desaparecer el color típico del iodo.

A continuación se baja la velocidad de goteo y se continúa hasta que tiene lugar el salto de potencial. En ese instante se detiene el agregado de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ y se registra el volumen gastado, que corresponde al V_{pe} .



PARTE EXPERIMENTAL

Titulación potenciométrica con electrodos polarizados



[Video 1](#)

<https://youtu.be/56A72No4nF8>

PARTE EXPERIMENTAL

Titulación potenciométrica con electrodos polarizados

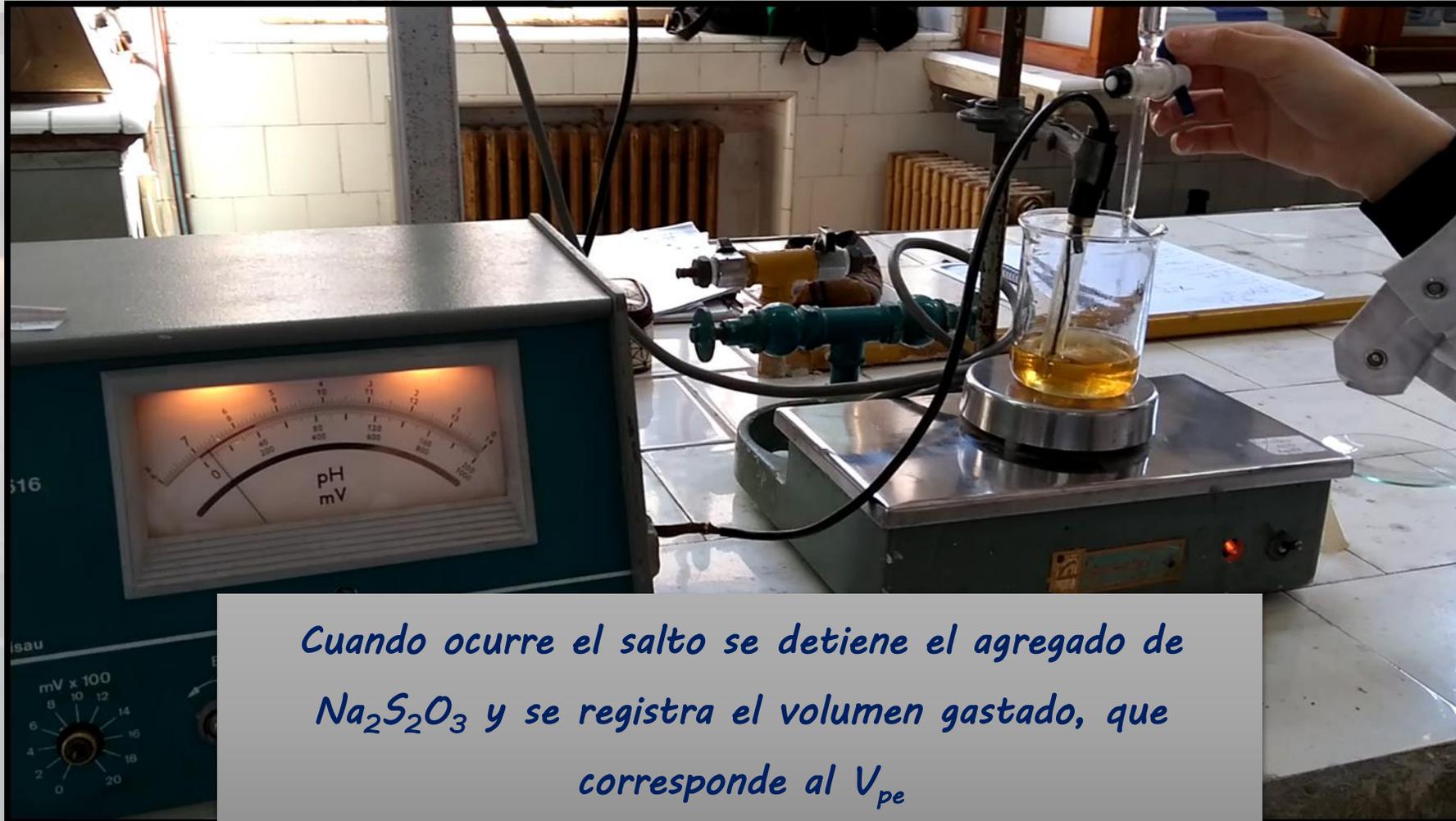


[Video 2](#)

<https://youtu.be/IRvdhzavOS8>

PARTE EXPERIMENTAL

Titulación potenciométrica con electrodos polarizados

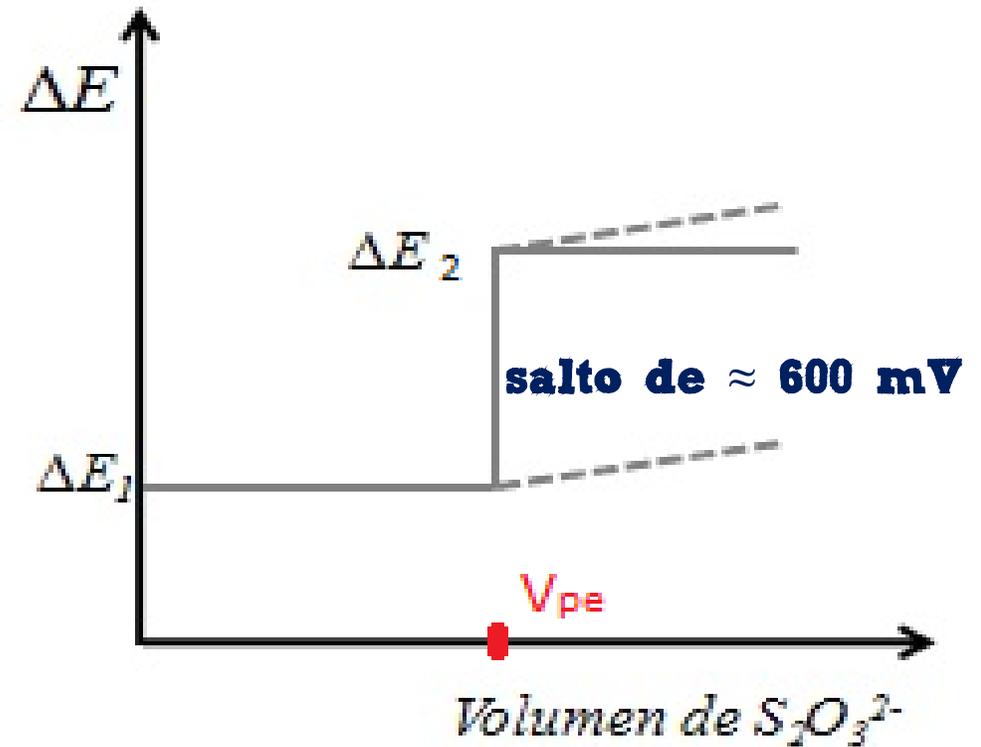


Cuando ocurre el salto se detiene el agregado de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ y se registra el volumen gastado, que corresponde al V_{pe}

PARTE EXPERIMENTAL

Titulación potenciométrica con electrodos polarizados

¿ A qué se debe el salto de potencial?



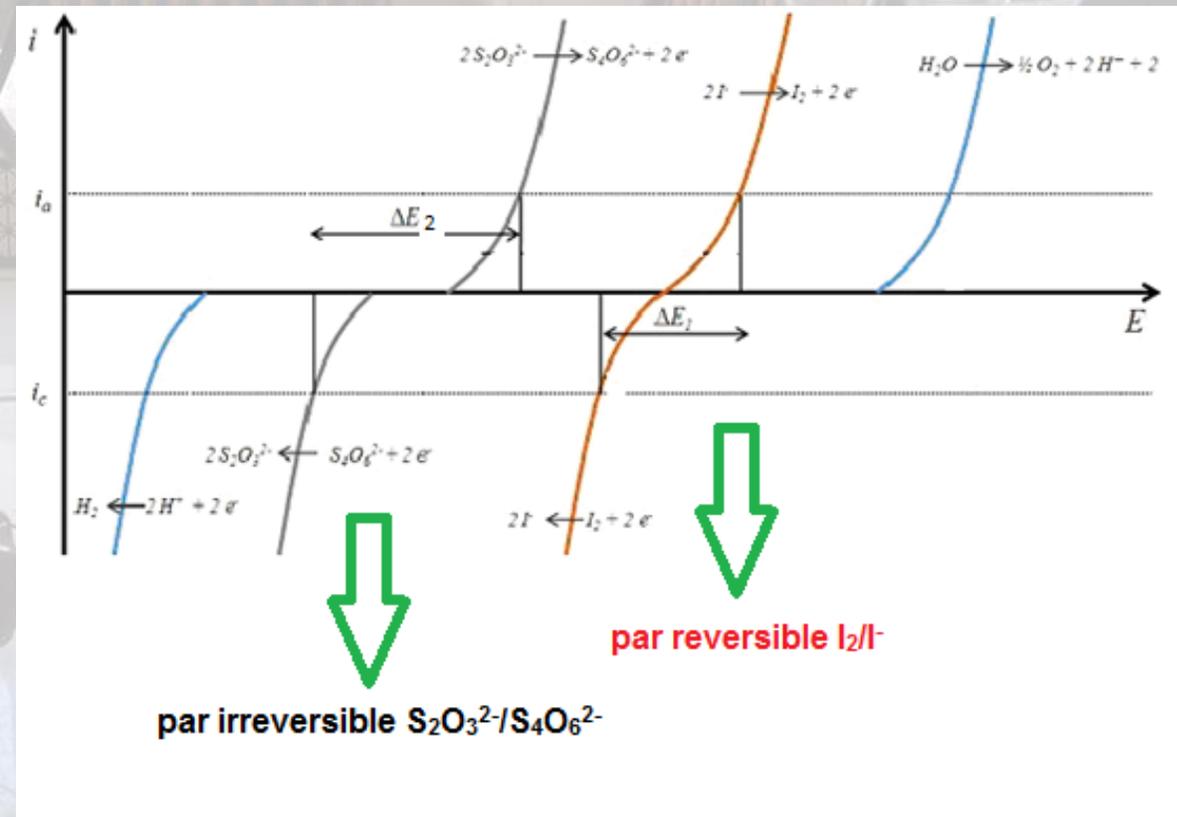
PARTE EXPERIMENTAL

Titulación potenciométrica con electrodos polarizados

El origen de este salto de potencial puede explicarse mediante las curvas de polarización de las especies intervinientes.

Las curvas de polarización son gráficas de corriente vs potencial que se han visto previamente en la teoría (Cinética electroquímica).

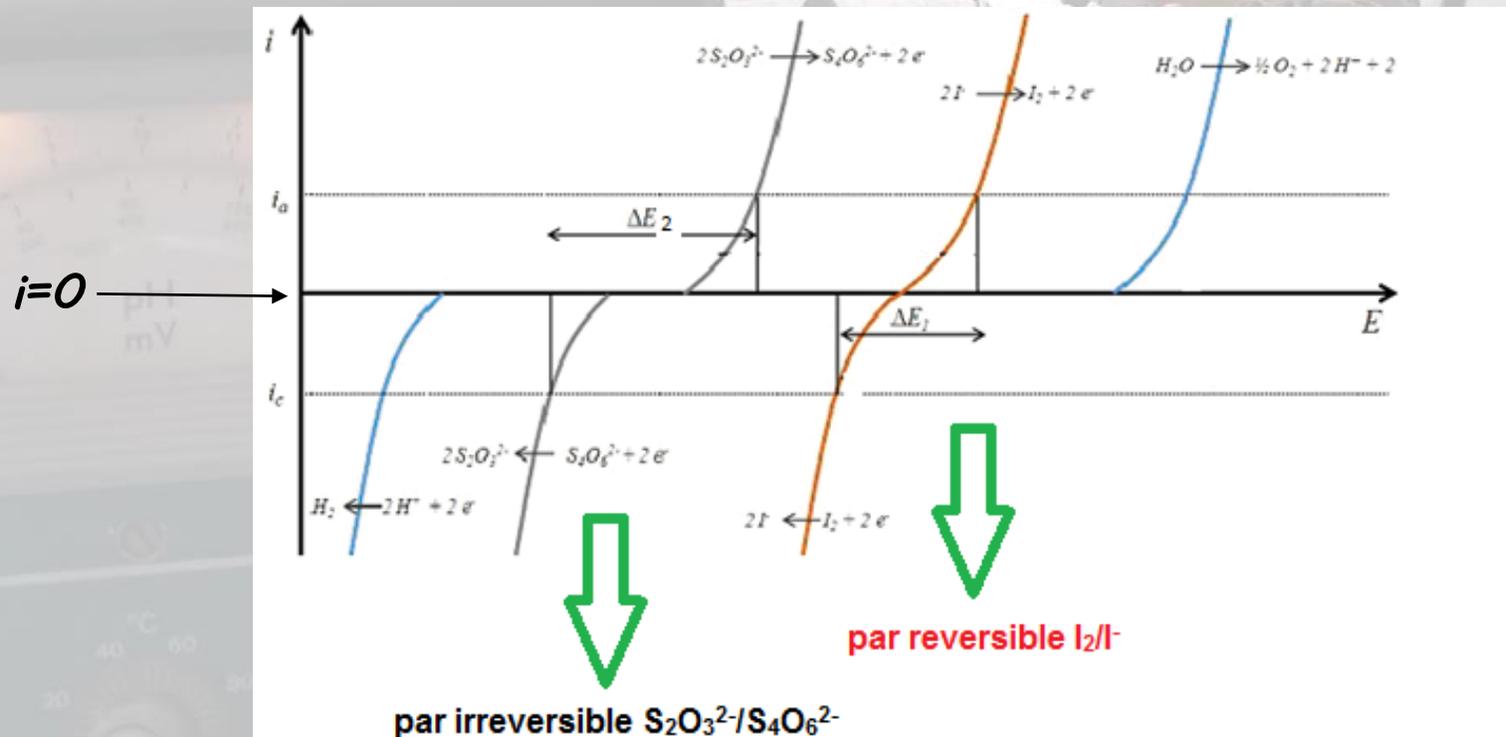
Para el caso de esta valoración hay dos curvas que debemos tener en cuenta, la del par reversible I_2/I^- y la del par irreversible $S_2O_3^{2-}/S_4O_6^{2-}$.



PARTE EXPERIMENTAL

Titulación potenciométrica con electrodos polarizados

Los valores de potencial para $i=0$ corresponden a los valores de equilibrio

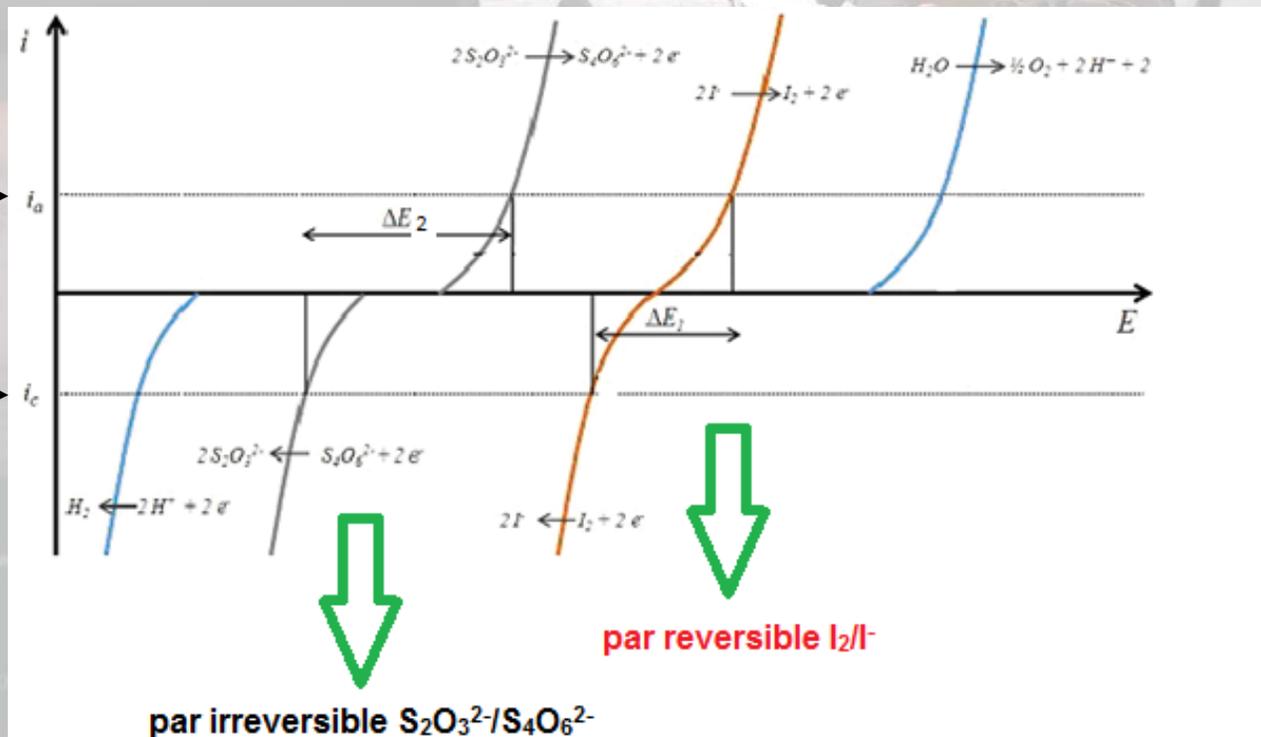


PARTE EXPERIMENTAL

Titulación potenciométrica con electrodos polarizados

Al aplicar la corriente impresa los electrodos se apartan del estado de equilibrio y se dice que están polarizados. En un electrodo ocurrirá una reacción catódica y en el otro una reacción anódica.

corriente impresa

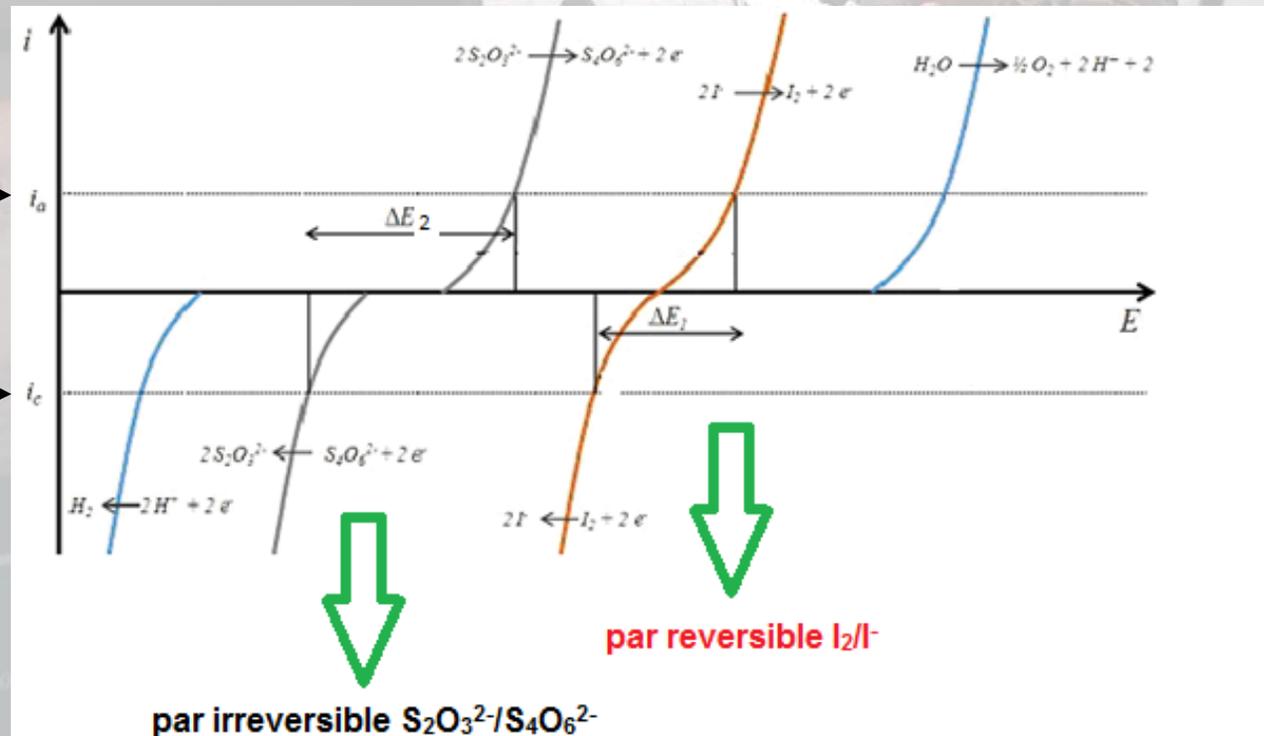


PARTE EXPERIMENTAL

Titulación potenciométrica con electrodos polarizados

Los valores positivos de i corresponden a procesos anódicos (reacciones de oxidación), mientras que los valores negativos corresponden a procesos catódicos (reacciones de reducción).

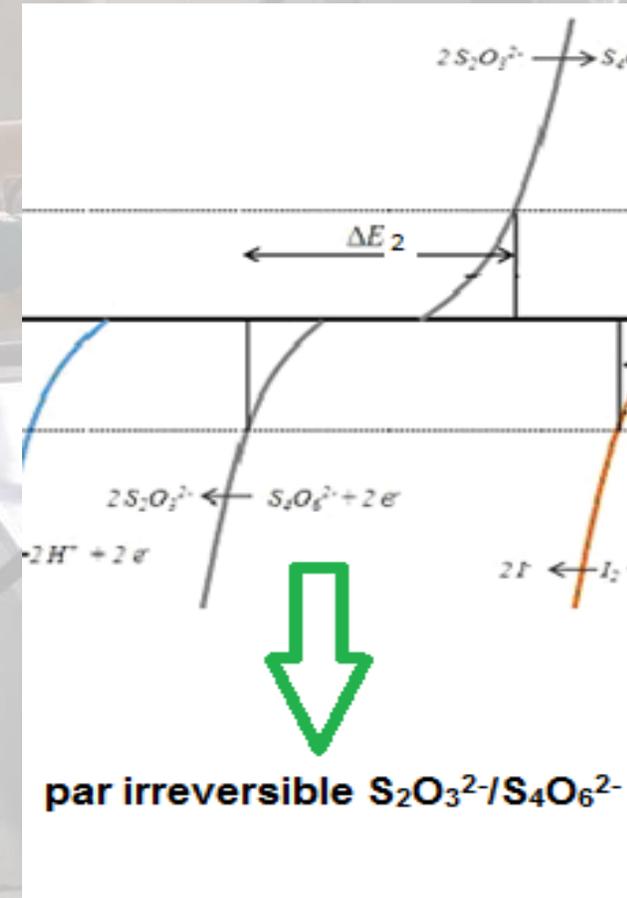
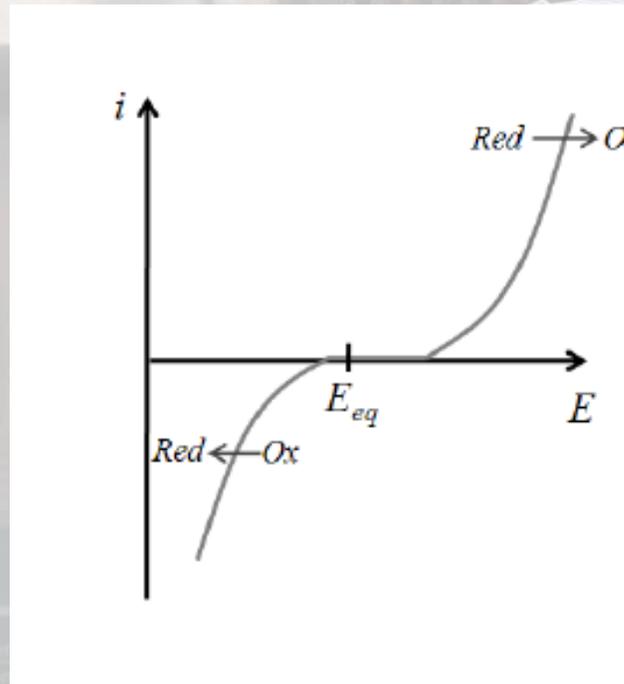
anódica →
corriente impresa
catódica →



PARTE EXPERIMENTAL

Titulación potenciométrica con electrodos polarizados

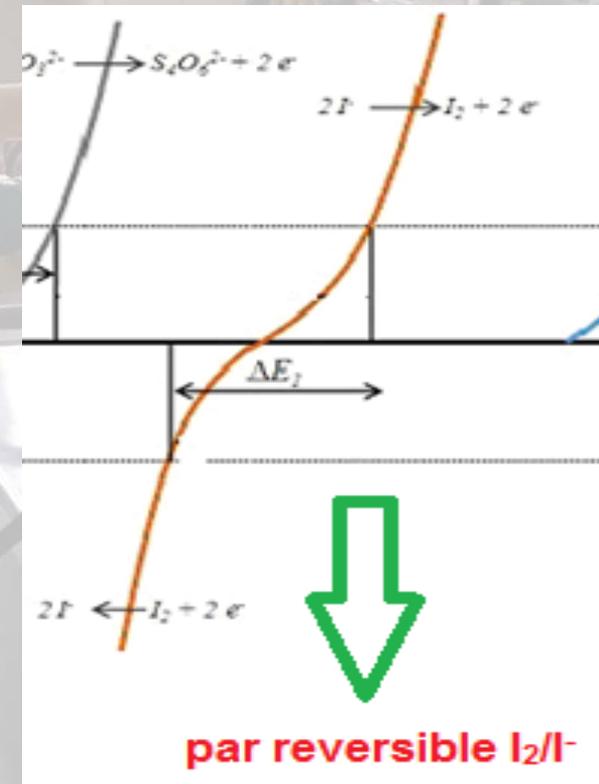
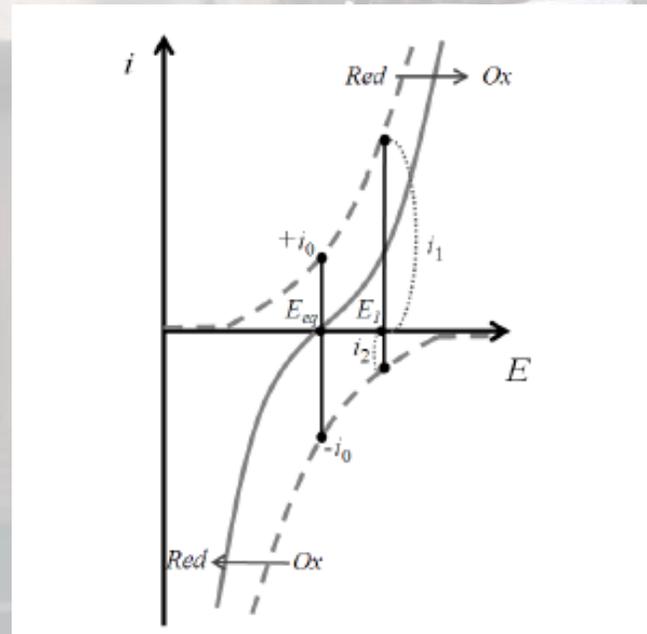
Recordemos que para un sistema irreversible o lento es necesario aumentar de manera apreciable el potencial por encima del valor de equilibrio para que ocurra la reacción correspondiente (y de esta manera circule corriente).



PARTE EXPERIMENTAL

Titulación potenciométrica con electrodos polarizados

En el caso de un sistema reversible o rápido, en cambio, es suficiente con apartarse un poco del potencial de equilibrio para que la reacción ocurra con una velocidad medible.



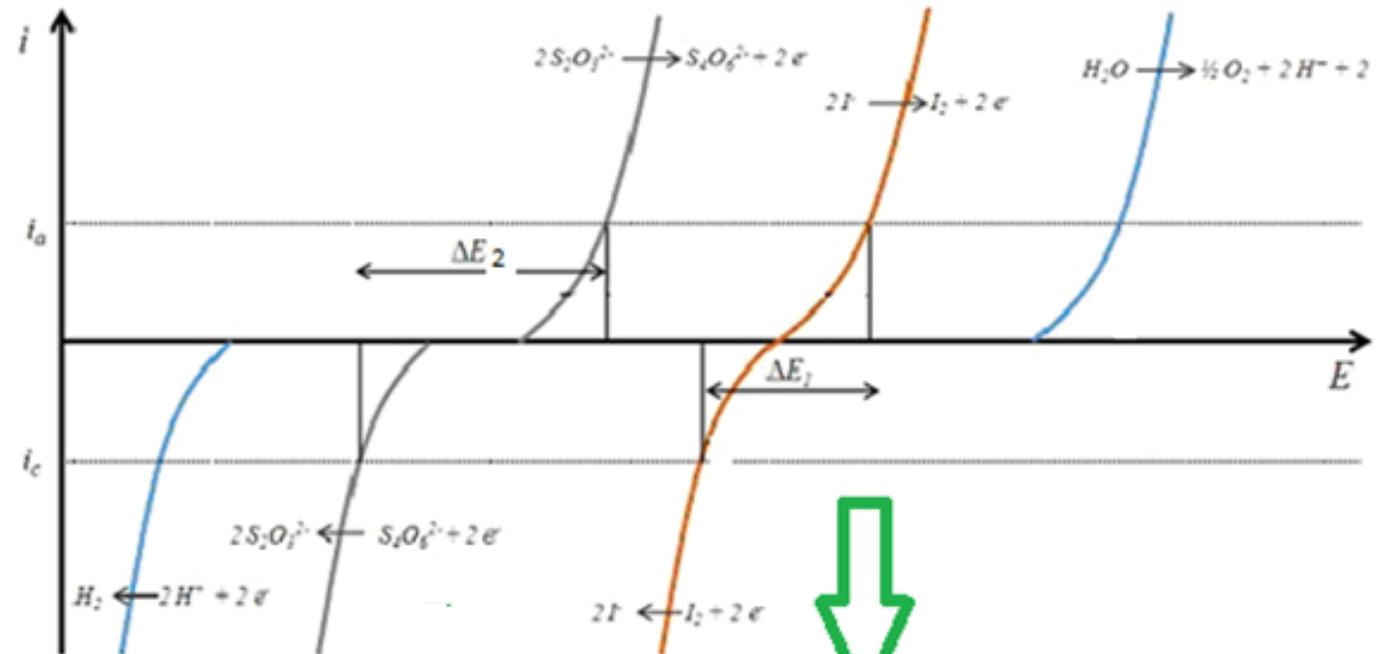
PARTE EXPERIMENTAL

Titulación potenciométrica con electrodos polarizados

$$V_{S_2O_3^{2-}} < V_{pe} ; I_2/I^- \text{ y } S_4O_6^{2-}$$



Antes del punto de equivalencia tenemos presente $S_4O_6^{2-}$ y el par I_2/I^- . Las reacciones que van a ocurrir son aquellas que originen la menor diferencia de potencial: la reducción de I_2 a I^- en el cátodo y la oxidación de I^- a I_2 en el ánodo.



par reversible I_2/I^-

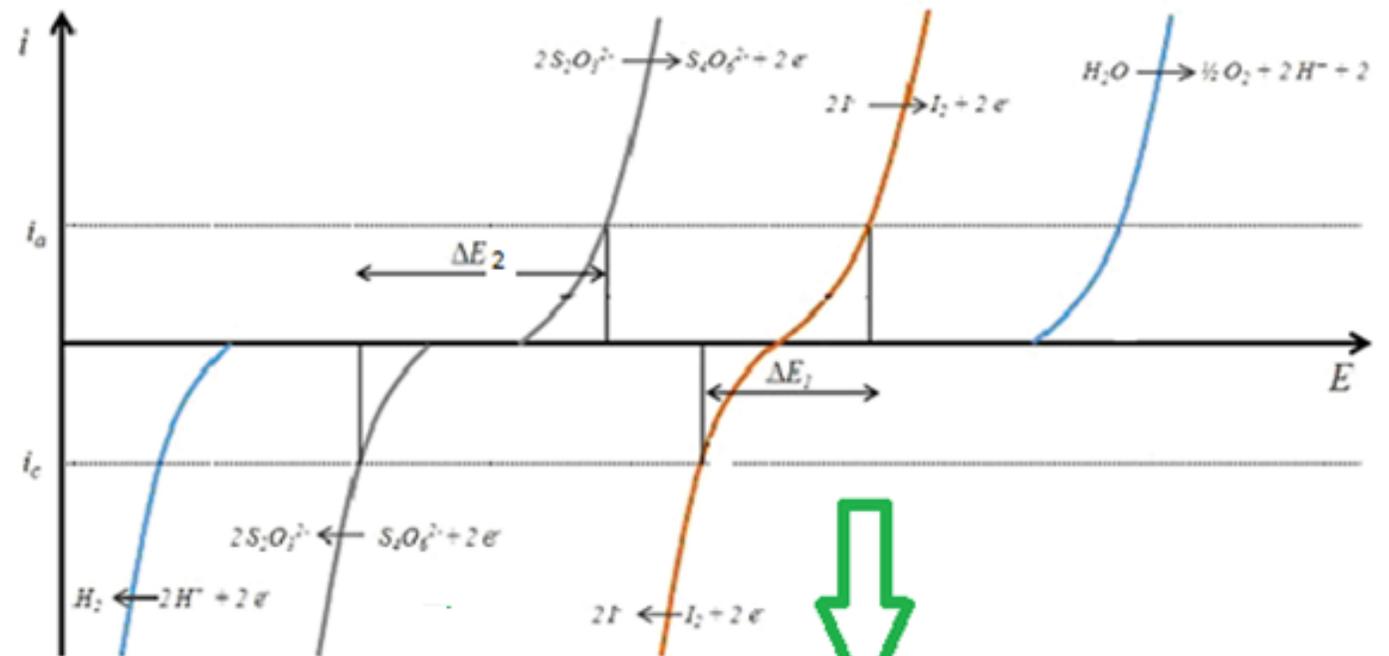
PARTE EXPERIMENTAL

Titulación potenciométrica con electrodos polarizados

$$V_{S_2O_3^{2-}} < V_{pe} ; I_2/I^- \text{ y } S_4O_6^{2-}$$



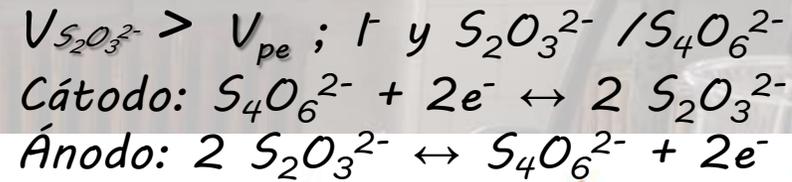
EL ΔE CORRESPONDIENTE A LA
REGIÓN ANTERIOR AL PUNTO DE
EQUIVALENCIA (ΔE_1) ES
PEQUEÑO Y ESTÁ DETERMINADO
POR EL PAR REVERSIBLE I_2/I^-



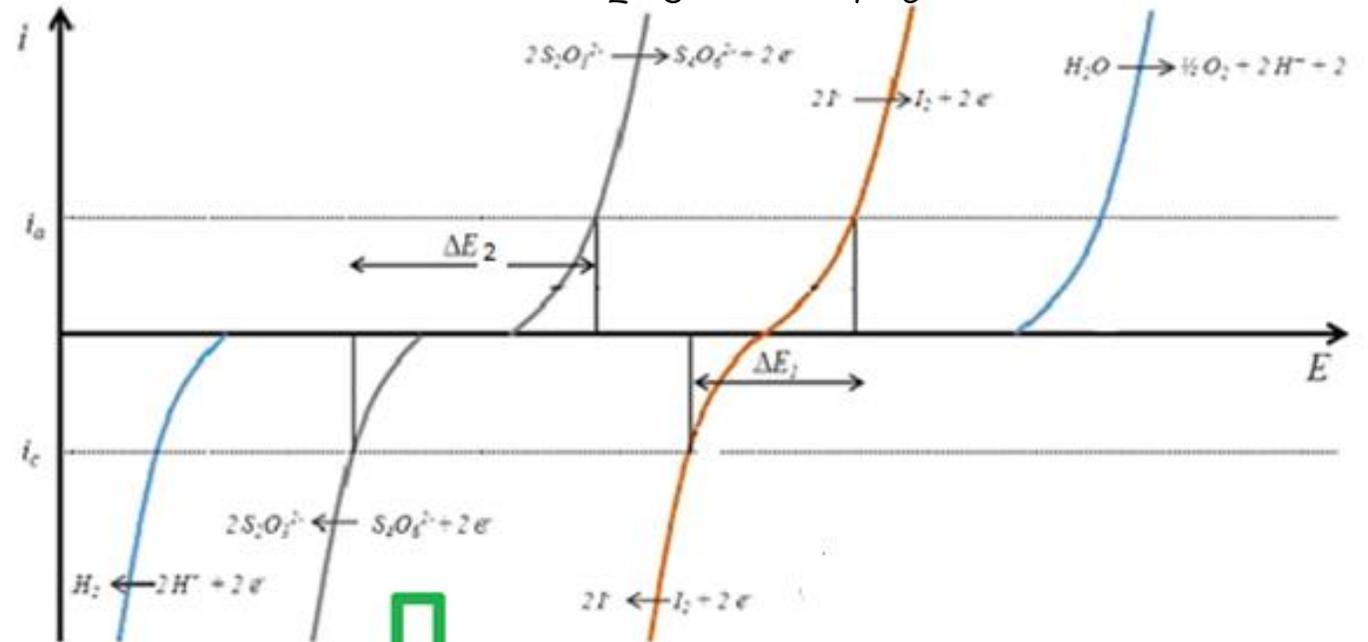
par reversible I_2/I^-

PARTE EXPERIMENTAL

Titulación potenciométrica con electrodos polarizados



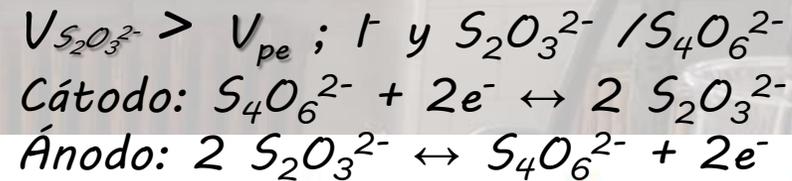
Después del punto de equivalencia, en cambio, tenemos presente I y el par $S_2O_3^{2-}/S_4O_6^{2-}$. Nuevamente, las reacciones que van a ocurrir son aquellas que originen la menor diferencia de potencial: la reducción de $S_4O_6^{2-}$ a $S_2O_3^{2-}$ en el cátodo y la oxidación de $S_2O_3^{2-}$ a $S_4O_6^{2-}$ en el ánodo.



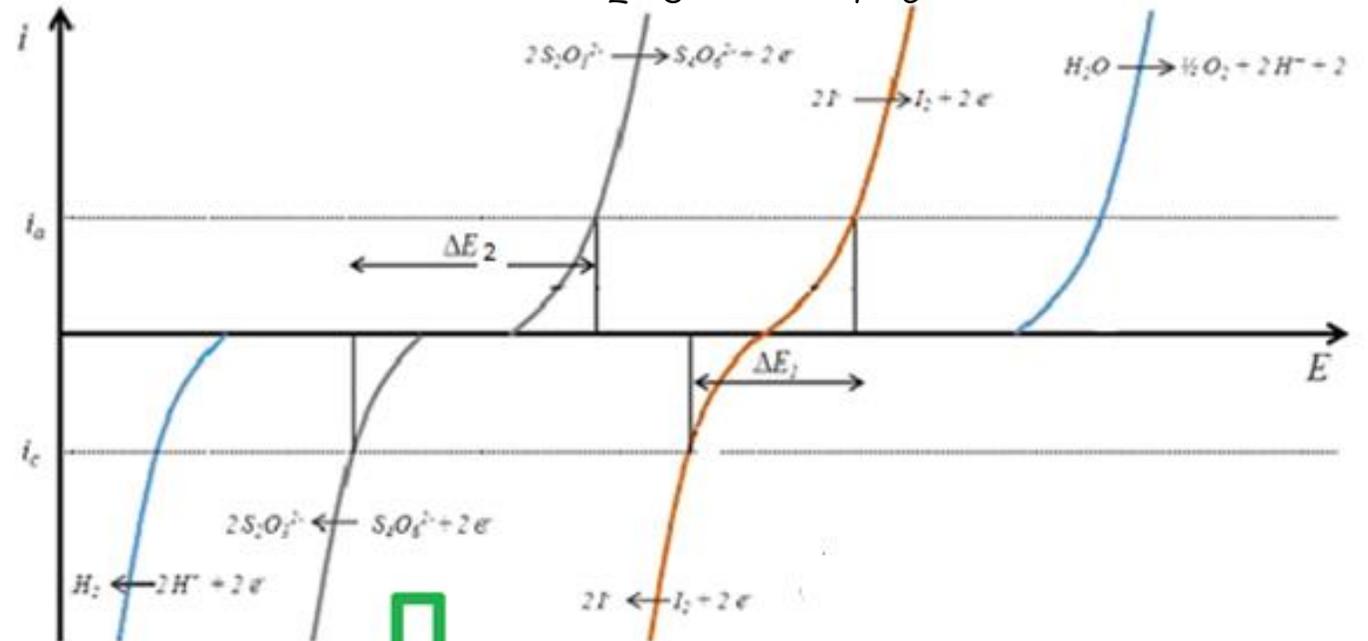
par irreversible $S_2O_3^{2-}/S_4O_6^{2-}$

PARTE EXPERIMENTAL

Titulación potenciométrica con electrodos polarizados



EL ΔE CORRESPONDIENTE A LA
REGIÓN POSTERIOR AL PUNTO
DE EQUIVALENCIA (ΔE_1) ES
MUCHO MÁS GRANDE, Y ESTÁ
DETERMINADO POR EL PAR
IRREVERSIBLE $S_2O_3^{2-} / S_4O_6^{2-}$

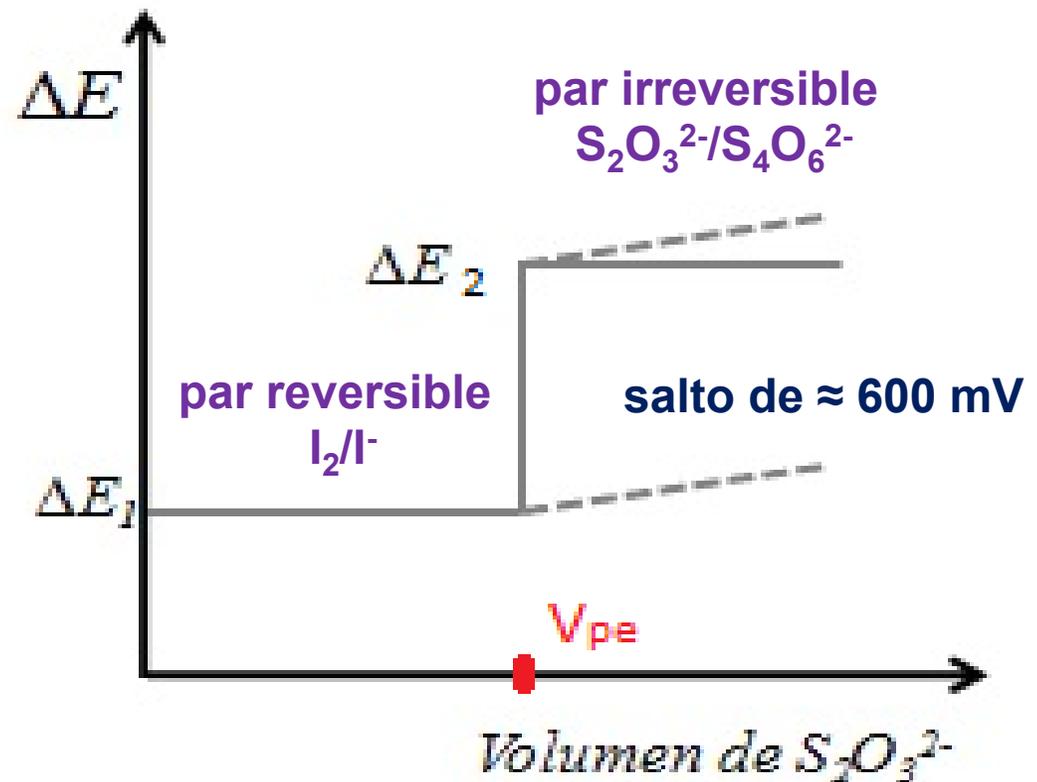


par irreversible $S_2O_3^{2-} / S_4O_6^{2-}$

PARTE EXPERIMENTAL

Titulación potenciométrica con electrodos polarizados

EL GRAN SALTO DE POTENCIAL OBSERVADO SE DEBE POR LO TANTO AL HECHO DE QUE EL POTENCIAL DEPENDE DE UN PAR REVERSIBLE ANTES DEL PUNTO DE EQUIVALENCIA Y DE UNO IRREVERSIBLE DESPUÉS



PARTE EXPERIMENTAL

VENTAJAS DE LA TITULACIÓN BIPOTENCIOMÉTRICA

Con respecto a una titulación redox común (indicador visual)

- *El comprimido ya tiene color (se hace difícil la visualización del punto final)*
- *El excipiente de los comprimidos es almidón*

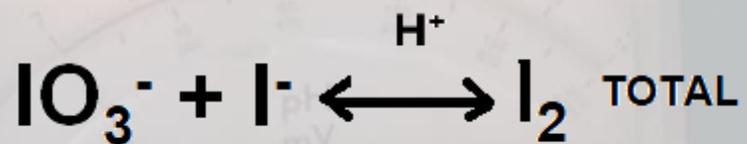
Con respecto a una titulación potenciométrica clásica ($i=0$)

- *No se necesita electrodo indicador específico*
- *No hay necesidad de un método gráfico o analítico para determinar el punto de equivalencia*
- *Permite trabajar con soluciones más diluidas (hasta $10^{-5} M$)*
Clásica $\geq 10^{-3} M$

CÁLCULOS

Recordemos el balance visto anteriormente

$$\text{meq } \text{IO}_3^- = \text{meq } \text{I}_2 \text{ total} = \text{meq } \text{I}_2 (\text{vit. C}) + \text{meq } \text{I}_2 (\text{exceso, } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$



VITAMINA C

I_2 EXCESO

TITULACIÓN CON $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

CÁLCULOS

$$\text{meq } \text{IO}_3^- = \text{meq } \text{I}_2 \text{ total} = \text{meq } \text{I}_2 (\text{vit. C}) + \text{meq } \text{I}_2 (\text{exceso, } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$



$$(V \cdot N)_{\text{IO}_3^-}$$

Los meq de iodato están dados por el producto del volumen (en ml) y la normalidad ($N = \text{eq/l} = \text{meq/ml}$) de la solución de KIO_3

CÁLCULOS

$$\text{meq } IO_3^- = \text{meq } I_2 \text{ total} = \text{meq } I_2 (\text{vit. C}) + \text{meq } I_2 (\text{exceso, } Na_2S_2O_3)$$



$(V \cdot N)_{IO_3^-}$



$\text{meq vit. C (alícuota)}$

Los meq de iodo que reaccionan con la vitamina C son iguales a los meq de vitamina C presentes en la alícuota

CÁLCULOS

$$\text{meq } \text{IO}_3^- = \text{meq } \text{I}_2 \text{ total} = \text{meq } \text{I}_2 (\text{vit. C}) + \text{meq } \text{I}_2 (\text{exceso, } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$



$$(V \cdot N)_{\text{IO}_3^-}$$



$$\text{meq vit. C (alícuota)}$$



$$V_{pe} \cdot N_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$$

Los meq de iodo que reaccionan con el tiosulfato son iguales a los meq de tiosulfato adicionados al punto de equivalencia, esto es, el producto del V_{pe} (en ml) por la normalidad de la solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

CÁLCULOS

De esta manera, los meq de vitamina C presentes en la alícuota serán:

$$\text{meq vit C (alícuota)} = (V \cdot N)_{\text{IO}_3^-} - V_{pe} \cdot N_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$$

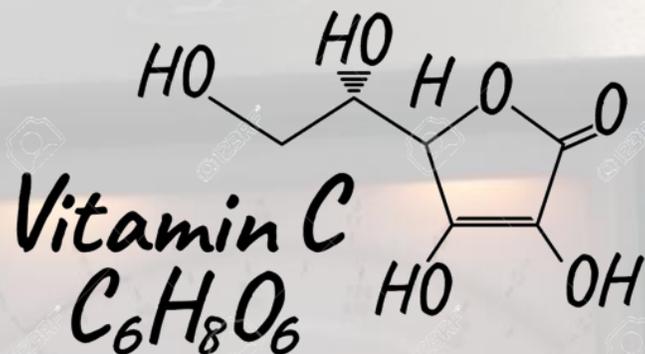
Para obtener los mg de vitamina C presentes en la alícuota debemos multiplicar los meq de vitamina C por la masa en mg de un meq de vitamina C, esto es, el peso equivalente de la vit C

$$\text{mg vit. C (alícuota)} = [(V \cdot N)_{\text{IO}_3^-} - V_{pe} \cdot N_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}] \cdot P_{eq} (\text{vit. C})$$

$$P_{eq} = \text{g/eq} = \text{mg/meq}$$

CÁLCULOS

¿Cuál es el peso equivalente de la vitamina C?

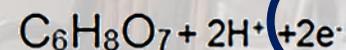


L - ácido ascórbico
(vitamina C)

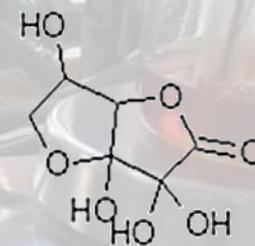
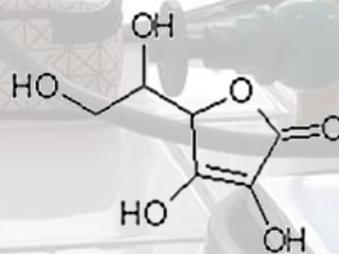
PM 176,12 g/mol



Ácido ascórbico



Ácido dehidroascórbico



2 eq/mol

$$P_{eq} = \frac{176,12}{2} \text{ g/eq} = \frac{176,12}{2} \text{ mg/meq}$$

CÁLCULOS

Tenemos que calcular ahora los mg de vitamina C presentes en un comprimido

Para ello, recordemos que un comprimido se disuelve en 250 ml, y nosotros tomamos una alícuota de 20 ml

1 comprimido
250 ml



alícuota
20 ml

CÁLCULOS

1 comprimido
250 ml



alícuota
20 ml

20 ml _____ mg vit. C (alícuota)

250 ml _____ mg vit. C (comprimido)

CÁLCULOS

$$\text{mg vit. C (comprimido)} = \text{mg vit. C (alícuota)} \cdot \frac{250}{20}$$

$$\text{mg vit. C (comprimido)} = \left[(V \cdot N)_{\text{IO}_3^-} - V_{pe} \cdot N_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \right] \cdot \frac{176,12}{2} \cdot \frac{250}{20}$$



RESOLVER...

Un comprimido comercial se disolvió con H_2SO_4 0,3 M, llevándose a un volumen final de 250 ml en un matraz. En un vaso de precipitados se agregó una alícuota de 20 ml de muestra, 25 ml de KIO_3 0,0503N y un exceso de KI. La titulación del exceso de iodo con tiosulfato de sodio 0,0261 N consumió 12,75 ml del mismo. Teniendo en cuenta que el PM de la vitamina C es 176,12, calcular los mg de vitamina C presentes en un comprimido.



CUESTIONARIO

<https://view.genial.ly/5f5bee41e187f60d86939af8/game-tp3-tpep>