Polisistema $IO_4^- / IO_3^- / I_3^- / I^-$

LABORATORIO DE ELECTROQUÍMICA ANALÍTICA Y QUÍMICA MICROANALÍTICA

INVESTIGACIÓN Y ENSEÑANZA EXPERIMENTAL

UNAM - FES CUAUTITLÁN - FQ

$I_{2(s)} + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$ $\qquad E^\circ(I_{2(s)}/I^-) = 0.535$ V vs. ENH

$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^-$ $\qquad E^\circ(I_3^-/I^-) = 0.545$ V vs ENH

$2IO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightleftharpoons I_{2(s)} + 6H_2O$ $\qquad E^\circ(IO_3^-/I_{2(s)}) = 1.21$ V vs ENH

$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$ $\qquad E^\circ(I_2/I^-) = 0.62$ V vs ENH

$IO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons IO_3^- + H_2O$ $\qquad E^\circ(IO_4^-/IO_3^-) = 1.589$ V vs ENH

$IO_3^- + H^+ \rightleftharpoons HIO_3$ $\qquad \log\beta_1^{IO_3^-/H^+} = 0.76 = pKa_1$.

De acuerdo con la definición termodinámica de pK_{rn}:

$$\boxed{pK_{r,n} = \frac{E^\circ(ox/red)\,n}{0.06V}}$$

$$\boxed{pe = \frac{\Delta E}{0.06V}}$$

Donde:

$E^\circ(ox/red)$: potencial estándar del par ox/red.

n: número de electrones intercambiados

ΔE: diferencia de potencial en la celda

$pK_{r,n}$: $-\log K_{r,n}$ símil a un $pK_{d,n}$.

pe = $-\log[e^-]$.

$0.06V = \left.\frac{RT\ln(10)}{F}\right|_{T=25°C}$.

La $K_{r,n}$ esta referida a un equilibrio de disociación:

$$Red \rightleftharpoons Ox + ne^- \qquad K_{r,n} = \frac{[Ox][e^-]^n}{[Red]} \qquad \text{además} \quad K_{r,n} = \frac{1}{K_{f,n}}$$

Realizando la conversión de potencial a $pK_{r,n}$.

Equilibrio redox asociado al par	E° (V) vs ENH	pK_{rn}
$I_{2(s)} + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	0.535	17.83
$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^-$	0.545	18.17
$2IO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightleftharpoons I_{2(s)} + 6H_2O$	1.210	201.67
$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	0.620	20.67
$IO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons IO_3^- + H_2O$	1.589	52.97

Además, para el equilibrio de solubilidad intrínseca del I_2 esta dado por:

$$I_{2(s)} + \cancel{2e^-} \rightleftharpoons \cancel{2I^-} \qquad \log K_{f,2}^{I_{2(s)}/e^-} = 17.83$$

$$\cancel{2I^-} \rightleftharpoons I_2 + \cancel{2e^-} \qquad \log K_{r,2}^{I_2/e^-} = -20.67$$

$$I_{2(s)} \rightleftharpoons I_2 \qquad \log K_{reac} = \log S_0 = -2.84$$

$$[I_2] = 10^{-2.84} = S_0$$

Sistema IO_4^- / IO_3^-.

① Plantear esquema de reacción.

Equilibrio colateral. $pK_{r,2} = 52.97$

$$\begin{array}{c} HIO_3 \\ \uparrow\downarrow \\ \boxed{IO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons IO_3^- + H_2O} \end{array}$$

Equilibrio principal.

② Equilibrio generalizado.

$$IO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons IO_3^{-\prime} + H_2O$$

③ Definir especies generalizadas.

$$[IO_3^{-\prime}] = [IO_3^{-\prime}]\,\alpha_{IO_3^-(H)}.$$

$$\boxed{[i'] = [i]\,\alpha_{i(L)}}$$

④ Definir coeficientes de especiación.

$$\boxed{\alpha_{i(L)} = \varphi_0^{-1}}$$

$$\alpha_{IO_3^-(H)} = 1 + 10^{0.76 - pH}$$

⑤ Construir el polinomio.

Para el equilibrio:

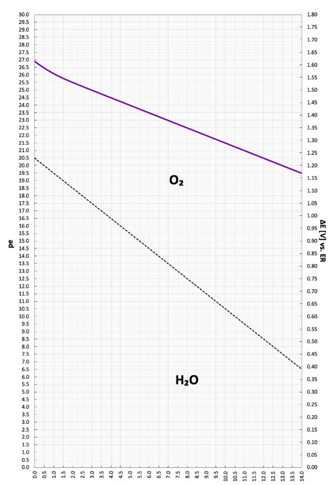
$$IO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons IO_3^{-\prime} + H_2O$$

$$\boxed{\Delta E = E^\circ_{ox/red} + \frac{0.06V}{n}\log\frac{[ox']}{[red']} + \frac{0.06V}{n}\log\frac{\alpha_{red(L)}}{\alpha_{ox(L)}}}$$

$$\boxed{pe = \frac{52.97}{2} + \frac{1}{2}\log\frac{[IO_4^-][H^+]}{[IO_3^-]} + \frac{1}{2}\log\alpha_{IO_3^-(H)}.}$$

$$\boxed{pe = \frac{1}{n}pK_{r,n} + \frac{1}{n}\log\frac{[ox']}{[red']} + \frac{1}{n}\log\frac{\alpha_{red(L)}}{\alpha_{ox(L)}}}$$

Graficando la ecuación tenemos:



Sistema IO_3^- / I_3^-

La formación de I_3^- puede ocurrir a partir de I_2 y $I_{2(s)}$ en presencia de I^-:

$$\begin{array}{lr} I_2 + \cancel{2e^-} \rightleftharpoons \cancel{2I^-} & \log K_{f_2}^{I_2/e} = 20.67 \\ \cancel{3}I^- \rightleftharpoons I_3^- + \cancel{2e^-} & -\log K_{f_2}^{I_3^-/e} = -18.17 \\ \hline I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^- & \log K_{f_1}^{I_2/I^-} = 2.5 \end{array}$$

$$\begin{array}{lr} I_{2(s)} \rightleftharpoons I_2 & \log S_0 = -2.84 \\ I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^- & \log K_{f_1}^{I_2/I^-} = 2.5 \\ \hline I_{2(s)} + I^- \rightleftharpoons I_3^- & \log K_{f_1}^{I_{2(s)}/I^-} = -0.34 \end{array}$$

① Esquema de reacción

$$\begin{array}{lr} 2IO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightleftharpoons \cancel{I_{2(s)}} + 6H_2O & \log K_{f,10}^{IO_3^-/e^-} = 201.67 \\ \cancel{I_{2(s)}} + I^- \rightleftharpoons I_3^- & \log K_{f_1}^{I_{2(s)}/I^-} = -0.34 \\ \hline 2IO_3^- + 12H^+ + I^- + 10e^- \rightleftharpoons I_3^- + 6H_2O & \log K_{reac} = 201.33 \end{array}$$

$$IO_3^- \rightleftharpoons HIO_3$$

② Equilibrio generalizado

$$2IO_3^{-'} + 12H^+ + I^- + 10e^- \rightleftharpoons I_3^- + 6H_2O$$

③ Definir especies generalizadas.

$$[IO_3^{-'}] = [IO_3^-]\,\alpha_{IO_3^-(H)}$$

$$\boxed{[i'] = [i]\,\alpha_{i(L)}}$$

④ Definir coeficientes de especiación.

$$\alpha_{IO_3^-(H)} = 1 + 10^{0.76-pH}$$

$$\boxed{\alpha_{i(L)} = \varphi_0^{-1}}$$

⑤ Construcción del polinomio

$$2IO_3^{-'} + 12H^+ + I^- + 10e^- \rightleftharpoons I_3^- + 6H_2O$$

$$pe = \frac{201.33}{10} + \frac{1}{10}\log\frac{\cancel{[IO_3^-]}^{C_0\,2}[H^+]^{12}[I^-]}{\cancel{[I_3^-]}^{C_0}} - \frac{1}{10}\log\alpha_{IO_3^-(H)}$$

I_3^- se forma en un exceso de I^-

$$pe = \frac{201.33}{10} + \frac{1}{10}\log C_0 + \frac{1}{10}\log[H^+]^{12}[I^-] - \frac{1}{10}\log\alpha_{IO_3^-(H)}$$

$$\boxed{pe = \frac{201.33}{10} + \frac{1}{10}\log C_0 - \frac{12}{10}pH - \frac{1}{10}pI - \frac{1}{10}\log\alpha_{IO_3^-(H)}}$$

$$\boxed{pe = \frac{1}{n}pK_{r,n} + \frac{1}{n}\log\frac{[ox']}{[red']} + \frac{1}{n}\log\frac{\alpha_{red(L)}}{\alpha_{ox(L)}}}$$

Graficando la función tenemos:

La expresión dependerá de la concentración inicial de yodo y de la concentración de KI añadida.

Sistema I_3^- / I^-:

$$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^- \qquad \log K_{f_2}^{I_3^-/e^-} = 18.17$$

Debido a que no hay equilibrios colaterales, procedemos a construir la función directamente.

$$pe = \frac{18.17}{2} + \frac{1}{2}\log\frac{[I_3^-]}{[I^-]^3}$$

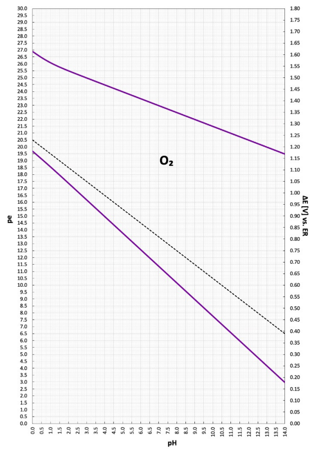
→ Asociado al C_0

→ Asociado al exceso de KI

$$\boxed{pe = \frac{1}{n}pK_{r,n} + \frac{1}{n}\log\frac{[ox']}{[red']} + \frac{1}{n}\log\frac{\alpha_{red(L)}}{\alpha_{ox(L)}}}$$

$$\boxed{pe = \frac{18.17}{2} + \frac{1}{2}\log C_0 + \frac{3}{2}pI}$$

Graficando la función tenemos:



Par global IO_3^- / I^-

① Esquema de reacción

$$2IO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightleftharpoons I_{2(s)} + 6H_2O \qquad \log K_{f_{10}}^{IO_3^-/e^-} = 201.67$$

$$I_{2(s)} + 2e^- \rightleftharpoons 2I^- \qquad \log K_{f,2}^{I_{2(s)}/I^-} = 17.83$$

$$2IO_3^- + 12H^+ + 12e^- \rightleftharpoons 2I^- + 6H_2O \qquad \log K_{reac} = 219.50$$

$$IO_3^- \rightleftharpoons HIO_3$$

②. Reacción generalizada.

$$2IO_3^{-\prime} + 12H^+ + 12e^- \rightleftharpoons 2I^- + 6H_2O$$

③. Definición de especies generalizadas.

$$[IO_3^{-\prime}] = [IO_3^-]\,\alpha_{IO_3^-(H)}$$

④. Definir coeficientes de especiación.

$$\alpha_{IO_3^-(H)} = 1 + 10^{0.76-pH}$$

⑤. Construcción del polinomio

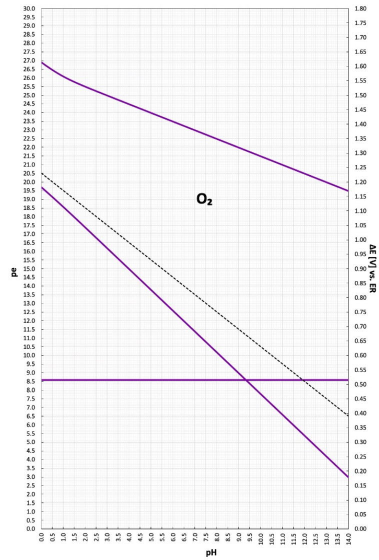
$$2IO_3^{-\prime} + 12H^+ + 12e^- \rightleftharpoons 2I^- + 6H_2O$$

$$pe = \frac{219.50}{12} + \frac{1}{12}\log\frac{[IO_3^-]^2[H^+]^{12}}{[I^-]^2} + \log\alpha_{IO_3^-(H)}$$

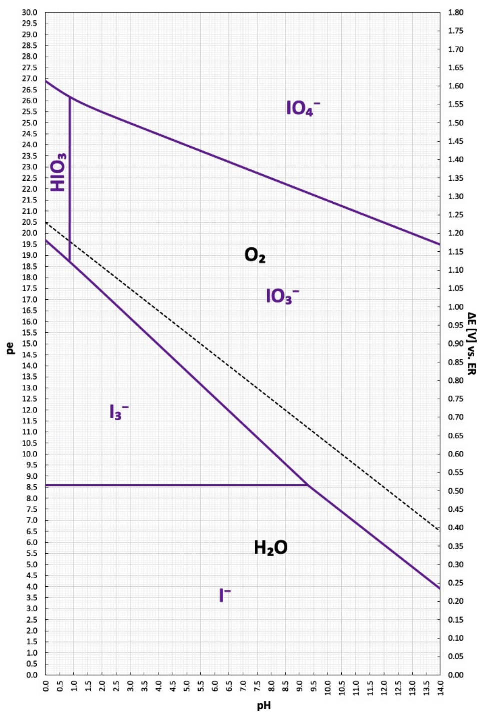
$$\boxed{pe = \frac{219.50}{12} + \frac{2}{12}\log C_0 - pH + \frac{2}{12}pI + \log\alpha_{IO_3^-(H)}}$$

$$\boxed{pe = \frac{1}{n}pK_{r,n} + \frac{1}{n}\log\frac{[ox']}{[red']} + \frac{1}{n}\log\frac{\alpha_{red(L)}}{\alpha_{ox(L)}}}$$

Graficando la función tenemos:



El diagrama de Pourbaix final es:



Trabajo realizado con el apoyo del Programa UNAM-DGAPA-PAPIME-PE203522

Preparado por M en C Jorge Ruvalcaba Juárez.