

**Planteamiento del sistema en estudio**

El tiosulfato de sodio,  $S_2O_3^{2-}$ , es muy usado en volumetría redox desde 1853 ya que es un patrón primario muy usado en yodometría<sup>[1]</sup>. Su especiación redox-pH tiene impacto en investigación en Química Ambiental.

Se conoce la siguiente información en la literatura<sup>[2]</sup>:

par redox	log $K_f$
$S_4/S^{2-}$	-16
$S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$	3
$S_2O_3^{2-}/S_4$	33

Adicionalmente se sabe que  $H_2S/HS^-/S^{2-}$   $pK_{a2} = 7$ ;  $pK_{a1} = 13$ .

[1] C. M. Beck, *Analytical Chemistry* 66(1994)15

[2] J.J. Lurie, *Handbook of Analytical Chemistry*, MIR Publishers, Moscow, 1975.

**Preguntas**

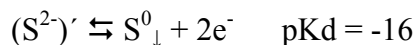
- 1.0 Encontrar la expresión numérica del  $pe = f(pH)$  para  $S_4/S^{2-}$  mediante sendos Coeficientes de especiación  $\alpha$ .
- 2.0 Elaborar sendos DUZP combinados en función del pH.
- 3.0 Encontrar las funciones  $pe = f(pH)$  en condiciones estándar de acuerdo a las zonas de predominio de especies del DUZP combinado.
- 4.0 Reportar una tabla que indique:
 

<i>zona</i>	<i>equilibrio representativo</i>	<i>recta <math>pe = f(pH)</math></i>
-------------	----------------------------------	--------------------------------------
- 5.0 Entregar el diagrama  $pe=f(pH)$ .

NOTA: Entregar el examen en limpio y a tinta incluyendo el gráfico.

### Resolución sucinta

1,0 De los tres sistemas del azufre presentados solo el primero involucra hidronios asociados a pKa:, y el par global tiosulfato azufre elemental depende de protones estructurales.:



$$\frac{[S^{2-}]'}{[S^{2-}]} = \alpha_{S(H)} = 1 + 10^{13-pH} + 10^{20-2pH}$$

$$2pe = -16 + \log \frac{[1 + 10^{13-pH} + 10^{20-2pH}]}{1} + \log \frac{1}{[S^{2-}]'}$$

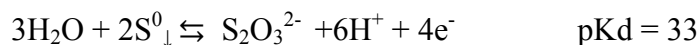
$$pe = -8 + \frac{1}{2} \log \frac{[1 + 10^{13-pH} + 10^{20-2pH}]}{1} + \frac{1}{2} \log \frac{1}{[S^{2-}]'}$$

El par del tiosulfato/tetrionato es independiente de H<sup>+</sup>:



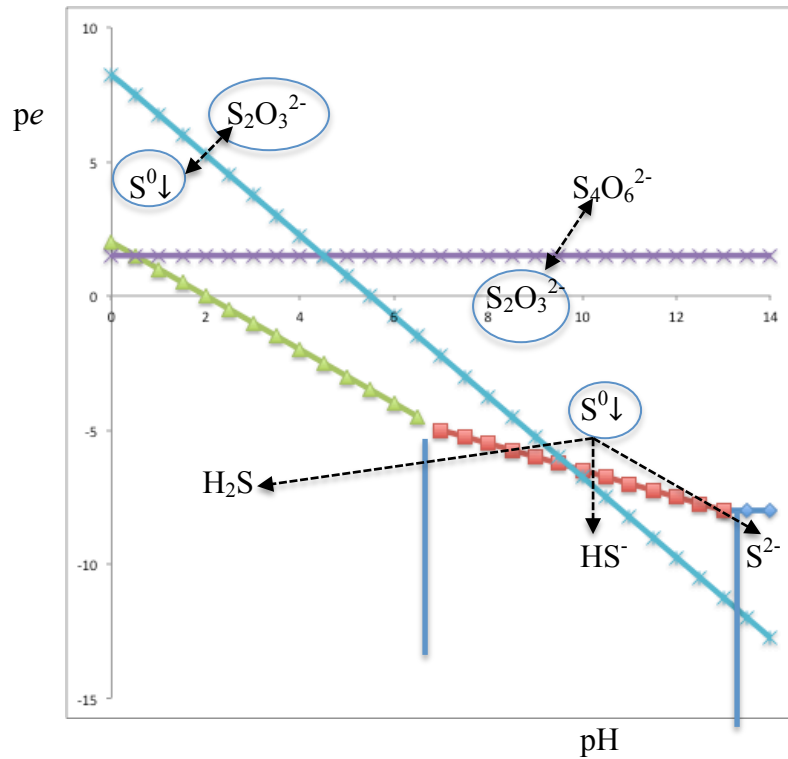
$$pe = 1.5.$$

El par global tiosulfato azufre elemental depende de protones estructurales:



$$pe = 8.25 - \frac{3}{2}(pH) + \frac{1}{4} \log \frac{1}{[S_2O_3^{2-}]}$$

En condiciones estándar  $[i] = 1 \text{ mol/L}$ , al representar las tres reacciones  $pe = f(pH)$  se obtiene la siguiente gráfica en donde se muestra la inestabilidad dismutativa del tiosulfato en medio ácido y la del azufre alcalino en medio :



Las zonas de cambio de reactividad de sendos anfolitos se dan en  $\text{pH}_{\text{dism}} = 4.5$  y  $9.8$ . Al realizar la suma de equilibrios redox para encontrar los pares globales estables se llega a los siguientes pares:

	<b>pH</b>	<b>eq. representativo</b>	<b>pe = f(pH)</b>
(A)	0 - 4.5	$6\text{H}_2\text{O} + 4\text{S}^0 \rightleftharpoons \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^-$	$6.9 - (6/5)\text{pH}$
(B)	4.5 - 13.0	$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^-$	1.5
(C)	4.5 - 9.8	$3\text{H}_2\text{O} + 2\text{S}^0 \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	$8.25 - (3/2)\text{pH}$
(D)	0 - 7.0	$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{S}^0 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+$	$2 - \text{pH}$
(E)	7 - 9.8	$3\text{H}_2\text{O} + \text{HS}^- \rightleftharpoons \text{S}^0 + 2\text{e}^- + \text{H}^+$	$-1.5 - (1/2)\text{pH}$
(F)	9.8 - 13.0	$3\text{H}_2\text{O} + 2\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^-$	$3.4 - \text{pH}$
(G)	9.8 - 13.0	$3\text{H}_2\text{O} + 2\text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 8\text{e}^-$	$-0.2 - (3/4)\text{pH}$

El diagrama definitivo queda entonces:

