

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^[1]. Su especiación redox-pH tiene impacto en investigación en Química Ambiental.

Se conoce la siguiente información en la literatura^[2]:

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

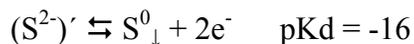
- 1.0 Encontrar la expresión numérica del $pe = f(pH)$ para S_4/S^{2-} mediante sendos Coeficientes de especiación α .
- 2.0 Elaborar sendos DUZP combinados en función del pH.
- 3.0 Encontrar las funciones $pe = f(pH)$ en condiciones estándar de acuerdo a las zonas de predominio de especies del DUZP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

zona	equilibrio representativo	recta $pe = f(pH)$
-------------	----------------------------------	--------------------------------------
- 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^+ :



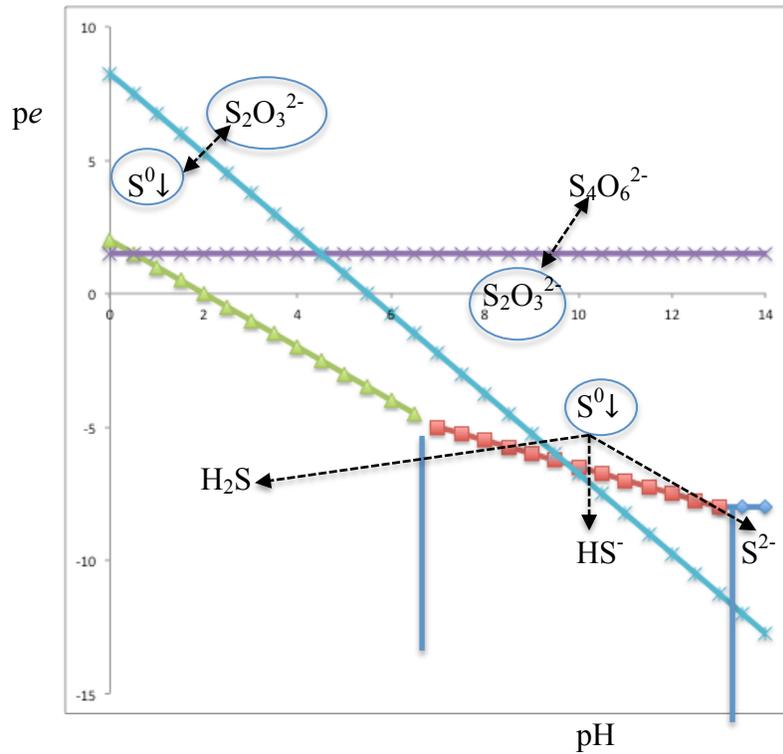
$$pe = 1.5.$$

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:

	pH	eq. representativo	pe = f(pH)
(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:

