

Borrador

Se conocen los siguientes datos para el bromo y la quinona,  $RQ^0$

$$E^0 \text{ Br}_2/\text{Br}^- = 1V; \quad E^0 \text{ BrO}_3^-/\text{Br}_2 = 1.5V$$

	$pK_d$
$RQ^0/RQ^{2-}$	6
$RQ^2-/RQH^-$	4
$RQH^-/RQH_2$	10.0
$RQ^0/RQ^{2-}$	10.0

Preguntas:

1.0 Trazar los diagramas  $pe = f(pH)$  para el sistema del bromo y de RQ en la misma hoja de papel milimetrado.

2.0 Escribir la reacción operativa balanceada entre la quinona reducida por el bromato a  $pH = 2$

3.0 Calcular la  $K'$  de la reacción anterior.

4.0 Escribir la reacción de autoindicación del punto final (exceso de bromo café) a  $pH = 2$

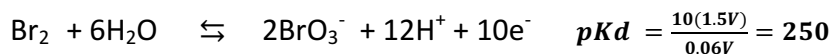
5.0 Trazar el diagrama acoplado  $DLC-\log [i] = f(f)$  de senda curva de titulación.

-

01.04.18  
2018-2

DBZP y DLC para  $Br(V)/Br(0)/Br(-I)$ .

En condiciones estándar:



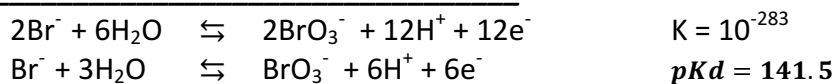
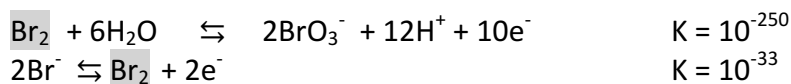
$$10pe = 250 - 12pH; \quad pe = 25 - \left(\frac{12}{10}\right)pH \quad (1)$$



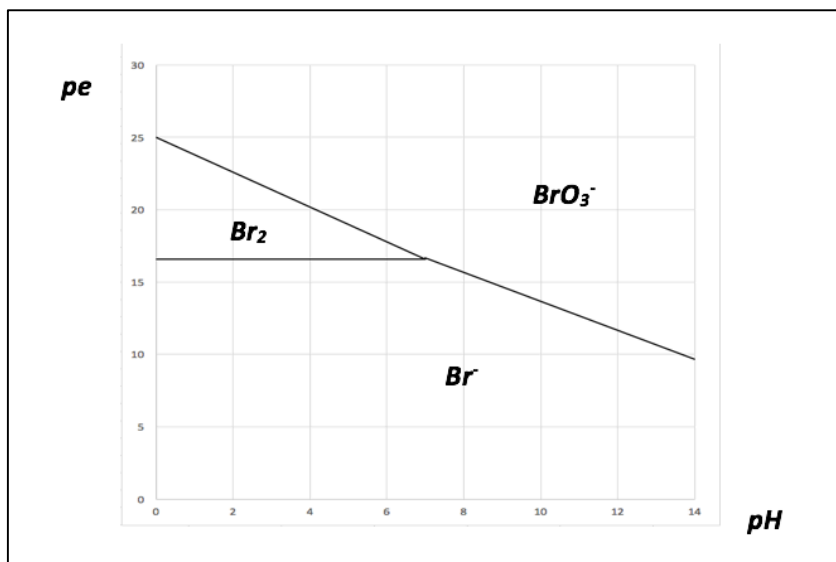
$$2pe = 33; \quad pe = 16.7 \quad (2)$$

El pH de inversión de estabilidad anfólitica,  $pH_{dism}$ :

$$25 - \left(\frac{12}{10}\right)pH = 17; \quad pH_{dism} = 6.66 = 7$$

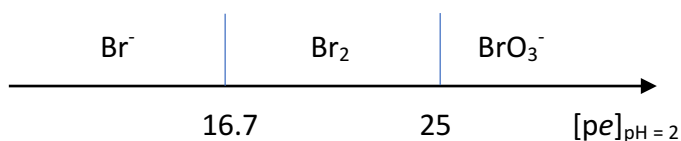


$$6pe = 141.5 - 6pH; \quad pe = 23.6 - \left(\frac{6}{6}\right)pH \quad (3)$$



DLC en la zona de estabilidad anfólitica:

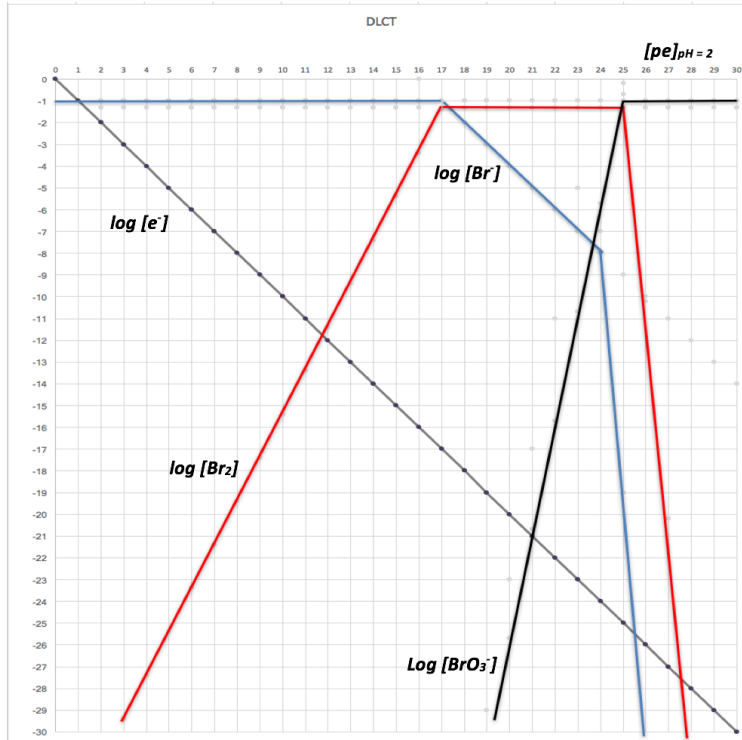
A  $\text{pH} = 2$ , para  $F_{\text{BrO}_3^-} = C_0 = 0.1 \text{ mol/L}$ :  $C_0 = [\text{BrO}_3^-] + 2[\text{Br}_2] + [\text{Br}^-]$ ,



Zona:

- I  $\log[\text{Br}^-] = \log C_0 = -1$   
 $\log[\text{Br}_2] = -33.4 + 2\log C_0 + 2pe = -35.4 + 2pe$   
 $\log[\text{BrO}_3^-] = -141.5 + 2\log C_0 + 6pe = -143 + 6pe$
- II  $\log[\text{Br}^-] = 16.7 + \frac{1}{2}\log(C_0/2) - 2pe = 16.0 - pe$   
 $\log[\text{Br}_2] = \log C_0/2 = -1.3$   
 $\log[\text{BrO}_3^-] = -125 + \frac{1}{2}\log(C_0/2) + 5pe = -125.7 + 5pe$
- III  $\log[\text{Br}^-] = 283 + 2\log C_0 - 12pe = 281 - 12pe$   
 $\log[\text{Br}_2] = 250 + 2\log C_0 - 10pe = 249.8 - 10pe$   
 $\log[\text{BrO}_3^-] = \log C_0 = -1$

La gráfica siguiente muestra el DLC obtenido a  $\text{pH} = 2$ .

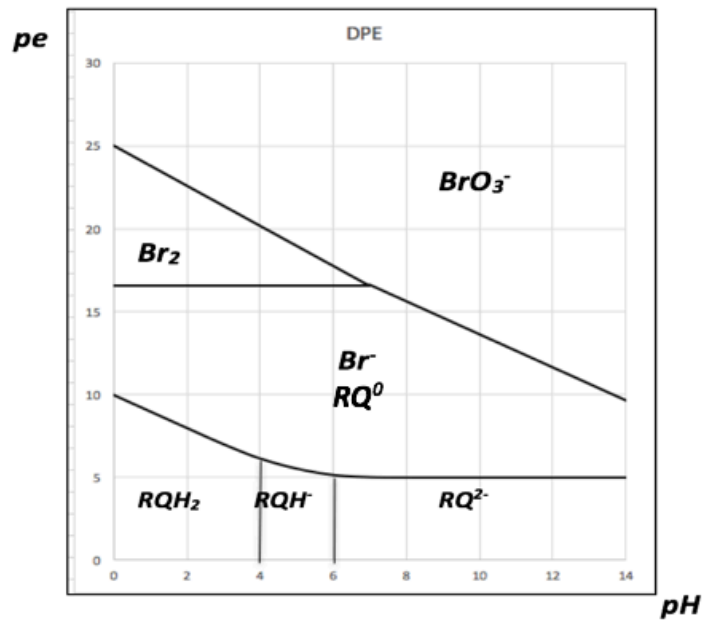


Log [i]

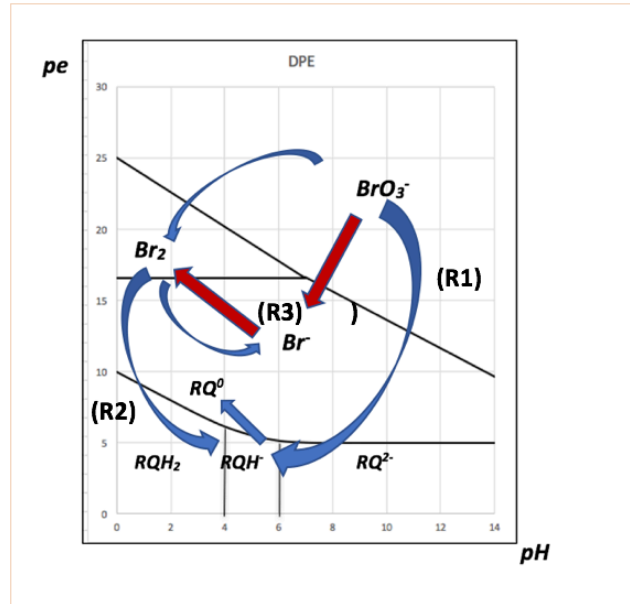
Para la  $(RQ^{2-})'/RQ^0$  la variación del nivel redox con el nivel de acidez del medio en condiciones estándar está dado por:

$$2pe = 10 + \log \frac{1 + 10^{6-pH} + 10^{10-2pH}}{1}$$

$$pe = 5 + \frac{1}{2} \log \frac{1 + 10^{6-pH} + 10^{10-2pH}}{1}$$

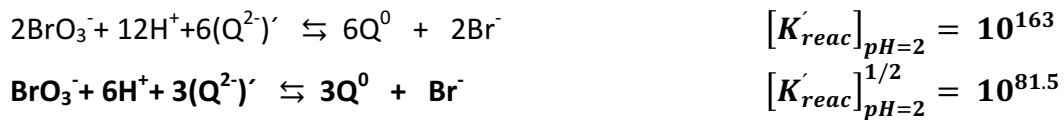
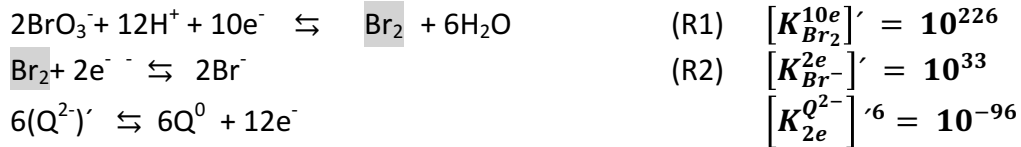


La secuencia de reacciones entre la quinona reducida a cualquier pH, (Q<sup>2-</sup>)', y el bromato hasta el punto de equivalencia se muestra en el siguiente diagrama, en el intervalo de estabilidad anfótera:

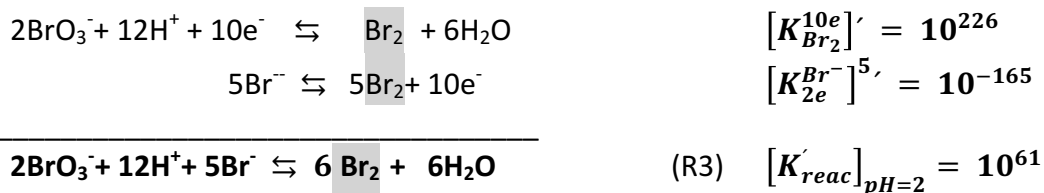


La reacción de bromato con (Q<sup>2-</sup>)' para generar bromo (R1), el cual reacciona con la quinona remanente para generar bromuro (R2), *i.e.* la *reacción operativa* de titulación:

A pH = 2:

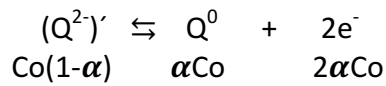
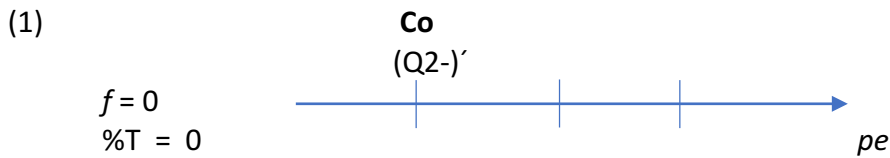
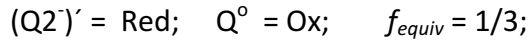


Una vez alcanzada la equivalencia, el exceso de bromato reacciona con el bromuro acumulado, generando la cantidad de bromo mínima para colorear la disolución de café indicando el punto final de la reacción operativa, *i.e.* la reacción indicadora (R3):



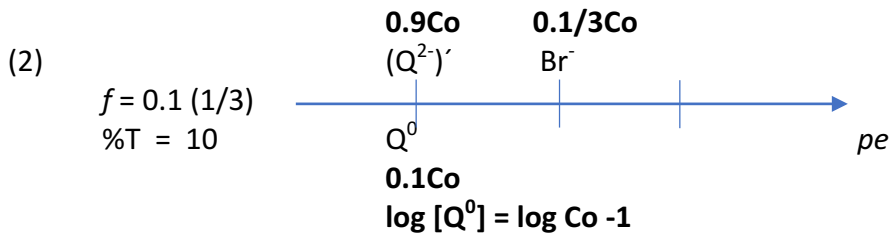
Titulación volumétrica de  $F_{(Q^{2-})'} = Co$  por bromatos,  $f_{Co}$ , a  $pH = 2$ .

Evolución de las especies en función del parámetro adimensional de operación analítica,  $f$ :



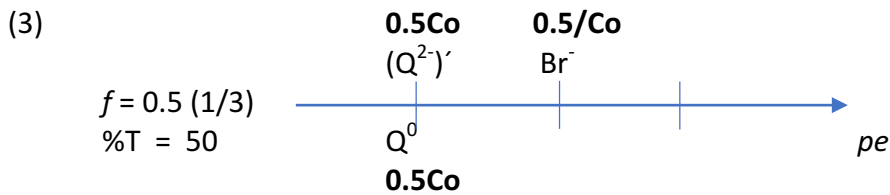
$$[e^-] = 2[Q^0]; \quad 2\alpha Co = 2(\alpha Co)$$

$$\log [e^-] = \log [Q^0]$$



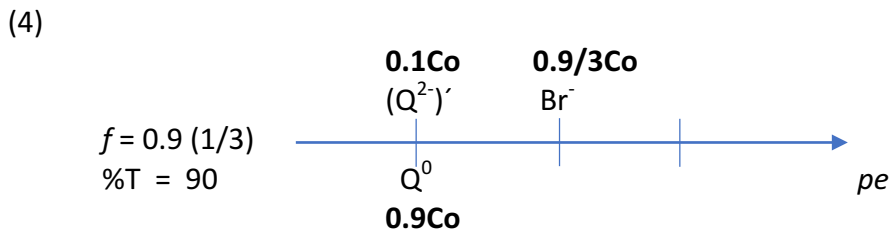
$$0.1Co$$

$$\log [Q^0] = \log Co - 1$$



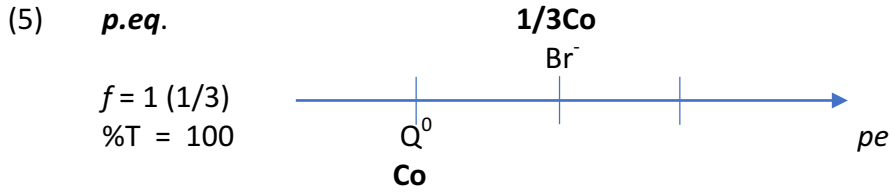
$$0.5Co$$

$$\log [Q^0] = \log Co - 0.3 = \log [Q^{2-}]'$$

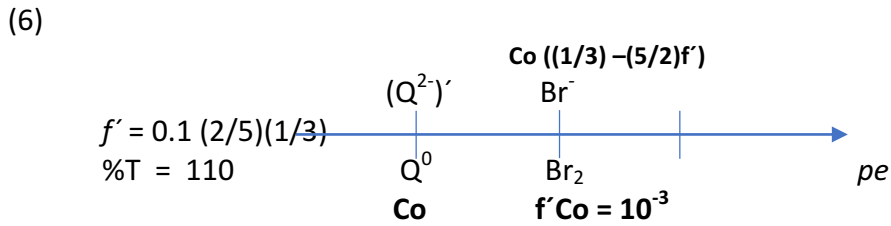


$$0.9Co$$

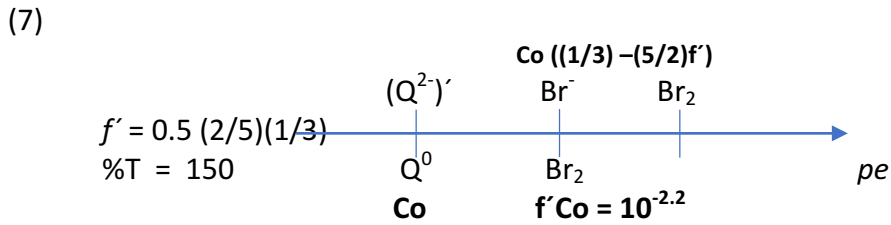
$$\log [Q^{2-}]' = \log Co - 1$$



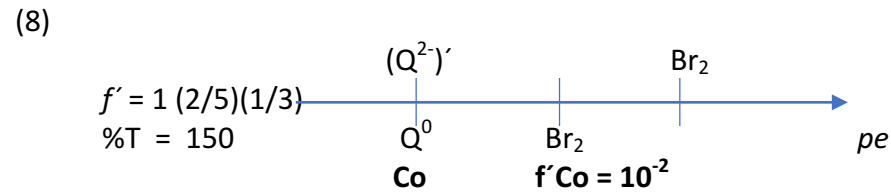
$$\log [Q^0] = \log [Br^-]$$



$$\log [Br_2] = -3$$

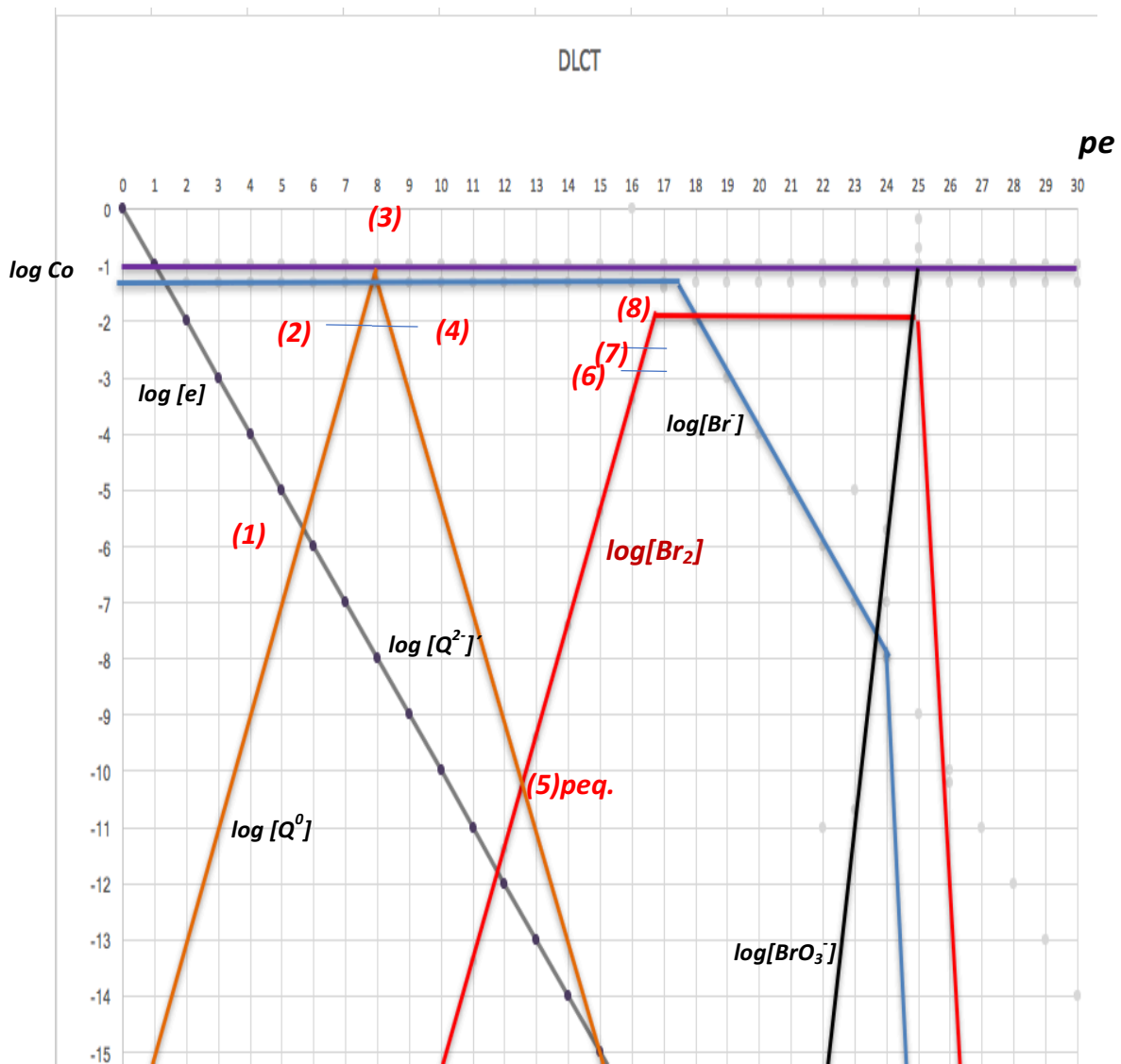


$$\log [Br_2] = -2.2$$



$$\log [Br_2] = -1.9$$

En el siguiente diagrama se muestran los puntos de intersección anteriores durante la titulación volumétrica de  $RQ(II-)'$ ,  $Co = 0.1 \text{ mol/L}$ , por bromato a  $pH = 2$  y



$\log [i]$

La siguiente figura muestra el DLC-CT acoplados con respecto al Co del analito, Co.

